

OD WYDAWNICTWA

Ogromny rozwój produkcji tworzyw sztucznych na całym świecie i szybko rozbudowujący się przemysł krajowy stwarzają konieczność wyczerpującego informowania naszych kadr technicznych o stale ulepszanych metodach produkcyjnych i przetwórczych oraz o nowych zastosowaniach tworzyw sztucznych we wszystkich dziedzinach gospodarki narodowej.

Celowi temu ma służyć seria wydawnicza „Tworzywa sztuczne”, realizowana przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne, obejmujące produkcję tworzyw, ich przetwórstwo oraz zastosowanie.

Część serii poświęcona produkcji tworzyw sztucznych obejmuje monografię poszczególnych tworzyw oraz ogólne technologie związków wielkocząsteczkowych i jest przeznaczona zarówno dla chemików zatrudnionych w produkcji, jak i dla fachowców zajmujących się przetwórstwem i stosowaniem tworzyw sztucznych.

Część serii poświęcona przetwórstwu i zastosowaniu tworzyw sztucznych obejmuje prace uwzględniające przede wszystkim potrzeby praktyków zajmujących się przetwórstwem w dużej i małej skali oraz stosowaniem tworzyw w różnych dziedzinach, jak budowa maszyn, aparatura chemiczna, elektrotechnika, budownictwo, architektura wnętrz, medycyna, produkcja galanterii itp.

W skład tej serii wchodzi zarówno oryginalne prace czołowych specjalistów polskich, jak i tłumaczenia wartościowych prac obcych.

36.

PREPARATYKA TWORZYW SZTUCZNYCH

Autorzy:

M. BREJDYGANT-MIROŚŁAWSKA,
ZB. BROJER, J. BRZEZIŃSKI,
J. KOŚMIDER, BR. KRAJEWSKI,
J. KRZYWICKI, J. KWAPIŃSKI,
J. LINDEMAN, WŁ. ŁASKAWSKI,
J. MALCZEWSKI, E. MASŁOWSKI,
J. MORAWIEC, S. PACZWA,
P. PENCZEK, J. PIENIAŻEK,
T. I. RABEK, J. RUCIŃSKI,
R. T. SIKORSKI, J. SKWARA,
W. TROCHIMCZUK, L. ZAKRZEWSKI,
A. ZIABICKI

TECH

PC



W A R S Z A W A 1 9 6 1

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

Kolegium Redakcyjne:
mgr inż. Mieczysław Kucharski, mgr inż. Janusz Lindeman
mgr inż. Jan Malczewski, prof. inż. Tadeusz I. Rabek
Redaktor naukowy PWT
mgr inż. Stanisław Pietras

Praca jest pierwszą polską publikacją z zakresu preparatyki tworzyw sztucznych. Zawiera opis wyposażenia, aparatury i charakterystycznych procesów w pracowni tworzyw sztucznych. Przepisy preparatywne obejmują syntezę surowców oraz najważniejszych żywic i tworzyw, a także przetwórstwo tworzyw. Część pracy poświęcona jest analizie surowców. Książka przeznaczona jest dla studentów, pracowników laboratoriów naukowych i przemysłowych oraz dla praktyków — przetwórców tworzyw sztucznych.

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Printed in Poland

Redaktor techniczny Irena Milewska

SPIS TREŚCI

Część pierwsza

IA. Wyposażenie pracowni tworzyw sztucznych	Str.
Uwagi ogólne	13
Aparatura do kondensacji	14
Aparatura do polimeryzacji	17
Polimeryzacja w bloku	17
Polimeryzacja w zawiesinie (perełkowa)	19
Polimeryzacja w emulsji	20
Sączenie i wirowanie	23
Mieszanie	23
Impregnacja	28
Prasy do tłoczyw termoutwardzalnych	31
Wtryskarki do tłoczyw termoplastycznych	34
Wytłaczarki	38
Urządzenia do formowania próżniowego	39
Natryskiwanie płomieniowe tworzyw sztucznych	41
Urządzenie do przędzenia włókien ze stopów i roztworów	43

IB. Przygotowanie surowców do syntez

IC. Magazynowanie surowców

Gazy	52
Ciecze	53
Ciała stałe	53

ID. Wykaz wyposażenia ogólnego

Wyposażenie podstawowe dla 1 osoby	55
Wyposażenie wspólne dla 3—6 osób	55

Część druga

I. Synteza surowców

1. Styren. <i>Metoda a.</i> Etylowanie benzenu i odwodornianie etylobenzenu	57
A. Etylobenzen z benzenu i etylenu	57
B. Odwodornienie etylobenzenu	59
2. Styren, <i>Metoda b.</i> Chlorowanie etylobenzenu i odchlorowodornianie chloroetylobenzenu	62
A. Chlorowanie etylobenzenu	62
B. Odchlorowodornianie chloroetylobenzenu	63
3. Winylotoluen	65
4. <i>p</i> -III-rz. butylofenol	70
5. 2,2-bis [<i>p</i> -hydroksyfenylo]-propan (dian)	72

	Str.
6. 2,4-Dwuchloro-6-nitrofenol	74
A. 2,4-Dwuchlorofenol	75
B. 2,4-Dwuchloro-6-nitrofenol	76
7. Stabilizatory ołowiawe do polichloroku winylu	77
A. φ -Amylofenolan ołowiawy	77
B. Stearynian ołowiawy	77
8. Kwas metakrylowy. <i>Metoda a)</i> z metakrylanu metylu	78
9. Kwas metakrylowy. <i>Metoda b)</i> z cyjanohydryny acetonu	79
10. Kwas adypinowy	81
11. Kwas maleinowy	82
12. Akrylan metylu z mleczanu metylu	84
A. α -Acetoksymleczan metylu	85
B. Akrylan metylu	85
13. Ftalan allilu	87
14. Metakrylan glikolu	88
15. Metakrylan metylu	91
16. Octan winylu	92
Oczyszczanie acetylenu	93
Przyrządzanie katalizatora	93
Octan winylu	94
17. Nadtlenek III-rz. butylu	95
18. Wodoronadtlenek III-rz. butylu	96
19. Nadtlenek benzoilu	98
20. Chlorek winylidenu	100
A. 1,1,2-Trójkloroetan	100
B. Chlorek winylidenu	101
21. Chloropren (2-chlorobutadien-1,3)	103
A. Chlorobutadieny	104
B. Chloropren	105
22. Chlorek winylu	109
A. Acetylen	109
B. Chlorowodór	112
C. Chlorek winylu	114
23. 2-Winylopirydyna	119
A. 2-(β -hydroksyetylo)-pirydyna	119
B. 2-Winylopirydyna	120
24. Cyjanohydryna acetonu	122
25. Akrylonitryl	123
A. Cyjanohydryna etylenu	124
B. Akrylonitryl	125
26. Sześciometylomelamina z melaminy i formaldehydu	126
27. Kaprolaktam z cykloheksanonu	127
A. Oksym cykloheksanonu	127
B. Kaprolaktam	127
28. Kwas p-toluenosulfonowy	128
29. Sulfon dwuwinylowy	130
A. Sulfon 2,2'-dwyhydroksyetylowy	130
B. Sulfon dwuwinylowy	130
30. Metylochlorosilany	132

	Str.
31. Fenylotrójchlorosilany	135
32. Sześciometylodwusiloksan	138
33. Naftenian kobaltawy (sykattywa strącana)	139
34. Żywiczan ołowlawy, topiony (sykattywa)	142

II. Żywice i tworzywa sztuczne

35. Nowolak z fenolu i formaldehydu	145
Pomiar temperatury mięknięcia metodą Krämera-Sarnowa	146
Pomiar czasu utwardzania żywicy	146
36. Żywica rezolowa do impregnacji	147
37. Żywica fenolowa lana (przezroczysta)	149
38. Żywica fenolowa lana (porcelanowa)	150
39. Tworzywa powłokowe z nowolaku fenolowo-formaldehydowego	152
A. Lakier z nowolaku fenolowo-formaldehydowego	152
B. Lakier bakelitowy z nowolaku fenolowo-formaldehydowego	152
40. Tworzywa powłokowe z żywicy fenolowo-formaldehydowej, modyfikowanej olejem tungowym i alkoholem butylowym	153
A. Żywica fenolowo-formaldehydowa modyfikowana olejem tungowym i alkoholem butylowym	154
B. Lakier z żywicy fenolowo-formaldehydowej, modyfikowanej olejem tungowym i alkoholem butylowym	155
C. Emalie z żywicy fenolowo-formaldehydowej, modyfikowanej olejem tungowym i alkoholem butylowym	155
41. Tworzywa powłokowe z rezolu krezolowo-formaldehydowego	157
A. Rezol krezolowo-formaldehydowy	158
B. Lakier bakelitowy z rezolu krezolowo-formaldehydowego	158
C. Emalia bakelitowa z żywicy rezolowej krezolowo-formaldehydowej	159
42. Tworzywa powłokowe z żywicy krezolowo-formaldehydowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną	160
A. Żywica krezolowo-formaldehydowa, modyfikowana kalafonią i gliceryną	160
B. Emalia z żywicy krezolowo-formaldehydowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną	162
43. Żywica fenolowo-acetaldehydowa	164
44. Żywica 2,2-bis[p-hydroksyfenilo]-propanowo-acetaldehydowa	165
45. Tworzywa powłokowe z żywicy 2,2-bis[p-hydroksyfenilo]-propanowo-formaldehydowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną	167
A. Żywica 2,2-bis[p-hydroksyfenilo]-propanowo-formaldehydowa, modyfikowana kalafonią i gliceryną	168
B. Lakier z żywicy dianowej i oleju lnianego oraz tungowego	170
46. Tłoczywo fenolowe	171
A. Żywica nowolakowa	171
B. Tłoczywo fenolowe	173
47. Żywica mocznikowa do apretur przeciwnących	174
48. Żywica mocznikowo-formaldehydowa, modyfikowana alkoholem butylowym	176
49. Żywica melaminowa	178
50. Tworzywa powłokowe z żywicy melaminowo-formaldehydowej, modyfikowanej alkoholem butylowym	181

A. Żywica melaminowo-formaldehydowa modyfikowana alkoholem butylowym	181
B. Lakier melaminowy	182
C. Emalia melaminowa	183
51. Żywica dwucyjanodwuamidowa	185
52. Klej mocznikowy do drewna	186
A. Synteza kleju 40- i 60-procentowego	186
B. Przygotowanie kleju i klejenie	187
53. Tłoczywo melaminowe	189
A. Żywica melaminowa	189
B. Tłoczywo melaminowe	190
54. Piankowe tworzywo mocznikowo-formaldehydowe	191
A. Żywica piankowa	191
B. Tworzywa piankowe	192
55. Politereftalan etylenowy	192
56. Poliamid 6	195
57. Poliamid 66	197
A. Adypinian sześciometylenodwuaminy („heksasól”)	197
B. Poliamid 66	198
58. Epoksydowa żywica lana	198
A. Synteza żywicy podstawowej	199
B. Utwardzanie żywicy za pomocą bezwodnika ftalowego	201
59. Lakier epoksydowy utwardzany poliamidem	203
A. Utwardzacz poliamidowy	203
B. Lakier epoksydowy	206
60. Lakier epoksydowy piecowy	208
A. Synteza żywicy podstawowej	208
B. Lakier epoksydowy	209
C. Utwardzanie powłoki lakierniczej	210
61. Laminat epoksydowy	211
A. Żywica epoksydowa	211
B. Przygotowanie spoiwa do laminatu	212
62. Lakier silikonowy	214
63. Metylowy olej silikonowy	217
64. Polimeryzacja styrenu w zawieszynie (perełkowa)	218
65. Polimeryzacja w roztworze	220
A. Polimeryzacja octanu winylu w octanie etylu	220
B. Polimeryzacja styrenu w alkoholu metylowym	220
66. Emulsyjna kopolimeryzacja butadienu ze styrenem	221
67. Żywica kumaronowa (indenowa)	224
A. Oczyszczanie surowej solwent-nafty	224
B. Żywica kumaronowa	224
68. Chlorowany polichlorek winylu	227
69. Tworzywo piankowe z polichloroku winylu	229
70. Zmiękczone polichlorek winylu do wytłaczania	230
Oznaczenie liczby Fikentschera	231
71. Masa do wypełniania uchwytów zaciskających	232
72. Polialkohol winylowy	235
73. Poliwiniloformal	236

	Str.
74. Polioctan winylu	239
75. Polimeryzacja blokowa metakrylanu metylu	240
76. Kopolimeryzacja akrylanu metylu z octanem winylu	243
77. Żywica poliestrowa (kontaktowa) z ftalanu allilu	244
A. Przygotowanie tkaniny szklanej	244
B. Otrzymywanie prepolimeru	244
C. Otrzymywanie laminatu poliestrowego	245
78. 2-Poliwinylopirydyna	246
A. Polimeryzacja w roztworze (produkt małocząsteczkowy)	246
B. Polimeryzacja w emulsji (produkt wielocząsteczkowy)	247
79. Polimeryzacja akrylonitrylu	248
80. Poliakrylan sodowy	249
81. Kwas polistyrenosulfonowy	250
82. Metyloceluloza	252
83. Etyloceluloza	254
84. Karboksymetyloceluloza (sól sodowa)	257
85. Octan celulozy	260
A. Trójoctan celulozy	260
B. Octan celulozy i jego częściowa hydroliza	262
86. Tłoczywo do wtrysku i wytłaczania z octanu celulozy	264
87. Tworzywa powłokowe z azotanu celulozy	266
A. Lakier nitrocelulozowy	266
B. Emalia nitrocelulozowa, podkładowa	267
88. Guma twarda (ebonit)	269
89. Guma komórkowa	271
90. Guma piankowa z lateksu kauczuku naturalnego	273
91. Guma odporna na działanie olejów mineralnych	277
92. Tworzywa powłokowe z chlorokauczuku	279
A. Chlorokauczuk	280
B. Lakier chlorokauczukowy	281
93. Policzterosiarczek etylenu (tiokol)	282
94. Tworzywa powłokowe z pokostu lnianego	284
A. Pokost z oleju lnianego	284
B. Farba olejna z pokostu lnianego	285
95. Tworzywa powłokowe z oleju lnianego spolimeryzowanego	286
A. Polimeryzacja termiczna oleju lnianego	287
B. Emalia olejno-żywiczna, biała, powierzchniowa	287
96. Tworzywa powłokowe z utlenianego oleju lnianego	289
97. Termiczna polimeryzacja oleju lnianego z dodatkiem oleju tungowego	290
98. Kopolimeryzacja utlenianego oleju lnianego ze styrenem	291
99. Tworzywa powłokowe dekoracyjne (marszczone)	292
A. Spoiwo do emalii marszczonej	292
B. Emalia marszczona — stalowa	292
C. Wywołanie efektu dekoracyjnego emalii	293
100. Zmiękcacz z żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem rycynowym	293
101. Tworzywa powłokowe z żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem lnianym	294
A. Żywica gliptalowa, modyfikowana olejem lnianym	295
B. Emalia z żywicy gliptalowej z dodatkiem żywicy melaminowej	295

	Str.
102. Tworzywa powłokowe z kalafonii estryfikowanej gliceryna	297
A. Ester glicerynowy kalafonii	297
B. Lakier olejno-żywiczny z estru glicerynowego kalafonii	298
103. Tworzywa powłokowe z estru pentaerytrytowego kalafonii	299
A. Ester pentaerytrytowy kalafonii	300
B. Lakier olejno-żywiczny z estru pentaerytrytowego kalafonii	300
104. Silnie kwaśny kationit z kwasu p-hydroksybenzenosulfonowego i formaldehydu	301
105. Silnie kwaśny kationit w postaci perełkowej	304
A. Otrzymywanie kondensatu	304
B. Otrzymywanie kationitu perełkowego	305
106. Silnie kwaśny kationit z kwasu p-hydroksybenzenosulfonowego, fenolu i formaldehydu	306
107. Silnie kwaśny kationit z kwasu p-hydroksybenzenometylenosulfonowego	307
108. Średnio kwaśny kationit karboksylowy z kwasu salicylowego	309
109. Średnio kwaśny kationit karboksylowy z akrylonitrylu	311
A. Polimeryzacja akrylonitrylu z dwuwinylobenzenu	312
B. Hydroliza kopolimeru	312
110. Kationit karboksylowy	314
111. Anionit mocznikowo-guanidynowy	316
112. Anionit słabo zasadowy z m-fenylenodwuaminy	317
113. Anionit silnie zasadowy z 2,6-dwumetylopirydyny (2,6-lutydyny) i formaldehydu	319
A. Metylosiarczan N-metylo-2,6-lutydyniowy	319
B. Wodorotlenek N-metylo-2,6-lutydyniowy	320
C. Anionit	320

III. Przetwórstwo tworzyw sztucznych

114. Prasowanie tłoczyw fenolowych	323
A. Surowce	323
B. Urządzenia przetwórcze i wyposażenie pomocnicze	323
C. Przygotowanie tłoczywa	324
D. Wykonanie prasowania	324
115. Prasowanie tłoczyw melaminowych	326
A. Surowce	326
B. Urządzenia przetwórcze	327
C. Przygotowanie tłoczywa i formy	327
D. Wykonanie prasowania	329
E. Badanie gotowych wyprasek	330
116. Otrzymywanie laminatów termoutwardzalnych (fenolowych i mocznikowych)	331
A. Przygotowanie papieru i impregnacja	331
B. Prasowanie	331
117. Formowanie wtryskowe tłoczyw termoplastycznych	333
118. Wytłaczanie tworzyw termoplastycznych	335
119. Formowanie próżniowe folii z polichlorku winylu niezmiękczonego	338
120. Formowanie włókien i folii	339
A. Formowanie włókien	339
B. Formowanie folii i filmów	346

	Str.
121. Przędzenie włókna poliakrylonitrylowego do kąpieli glicerynowej . . .	349
A. Przygotowanie roztworu przędzalniczego	350
B. Przędzenie	350
122. Przędzenie włókna poliamidowego ze stopionego polimeru	352
123. Formowanie folii z roztworu trójoctanu celulozy przez odlewanie . . .	353
A. Przygotowanie roztworu odlewniczego	354
B. Odlewanie folii	354
124. Zgrzewanie folii prądem wielkiej częstotliwości	355
125. Spawanie twardego polichlorku winylu (winiduru)	357
A. Przygotowanie płyt do spawania	357
B. Przebieg spawania	358
126. Wyklejanie folią z twardego polichlorku winylu	359
A. Przygotowanie zbiornika do wyklejania	359
B. Wykładanie zbiornika	360
C. Kontrola szczelności	361
127. Płomieniowe natryskiwanie pasty z polichlorku winylu	362
A. Przygotowanie pasty z polichlorku winylu	363
B. Natryskiwanie	363
128. Formowanie tworzyw kontaktowych	364
129. Klejenie tworzyw sztucznych	366
A. Przygotowanie powierzchni klejonej	367
B. Przygotowanie kleju	367
C. Klejenie	367
D. Klejenie polistyrenu	367
E. Klejenie poliamidów	368
F. Klejenie polimetakrylanu metylu	368
G. Klejenie acetylcelulozy	368
130. Barwienie tworzyw sztucznych	369
A. Barwienie tłoczyw fenolowo-formaldehydowych	370
B. Barwienie tłoczyw z żywic aminowych	371
C. Barwienie żywic poliestrowych	371
D. Barwienie polietyleny	372
E. Barwienie polistyrenu	372
F. Barwienie polichlorku winylu	373
G. Barwienie poliamidów	373

Część trzecia

Analiza surowców

1. Analiza styrenu	375
2. Analiza glikolu etylenowego	383
3. Analiza gliceryny	385
4. Analiza pentaerytrytu	388
5. Analiza epichlorohydryny gliceryny	389
6. Analiza fenolu	391
7. Analiza trójkrezolu	394
8. Analiza formaliny	398
9. Analiza aldehydu octowego	404
10. Analiza nadtlenu benzolu	406
11. Analiza metakrylanu metylu	407
12. Analiza octanu winylu	409
Skorowidz rzeczowy	413



SKRÓTY I SYMBOLE

bezw. bezwodny
c. cz. — ciężar cząsteczkowy
d — gęstość
g-atom — gramoatom
g-równ. — gramorównoważnik
kryst. — krystaliczny
lod. — lodowaty (kwas octowy)
nasyt. — nasycony
proc. — procentowy
R — rodnik alifatyczny
rozc. — rozcieńczony
stęż. — stężony

stęż. kwas siarkowy — kwas siarkowy,
 $d = 1,84$
stęż. kwas solny — kwas solny, $d = 1,19$
techn. — techniczny
tt. — temperatura topnienia
tw. — temperatura wrzenia
tw. 193°_{16} — temperatura wrzenia 193°C
pod ciśnieniem 16 mm Hg
wyd. teor. — wydajność teoretyczna
 $^{\circ}$ lub $^{\circ}\text{C}$ — stopnie Celsjusza
(1, 2, ...) — odnośniki do uwag

Część pierwsza

IA. WYPOSAŻENIE PRACOWNI TWORZYW SZTUCZNYCH

opracowali: J. Lindeman, J. Malczewski, A. Ziabicki¹⁾

Uwagi ogólne

Zakres prac preparatywnych pracowni tworzyw sztucznych obejmuje syntezę monomerów i surowców pomocniczych, syntezę polimerów oraz otrzymywanie i przetwórstwo tworzyw.

W skali laboratoryjnej przy syntezie zarówno monomerów, jak i związków wielkocząsteczkowych stosowany jest sprzęt stanowiący normalne wyposażenie pracowni preparatyki związków organicznych. Na str. 55 podano wykaz wyposażenia ogólnego w szkło i typowe przyrządy laboratoryjne.

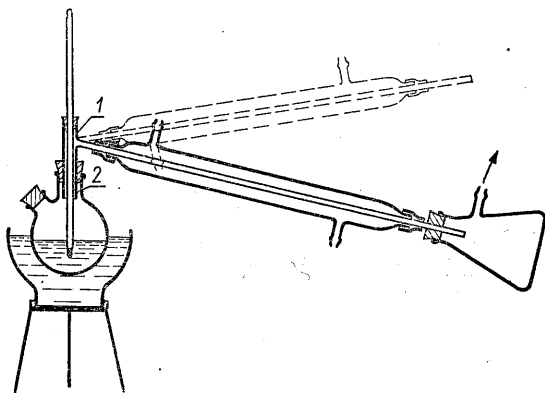
Ze względu na szczególne własności zarówno niektórych surowców wyjściowych, jak i produktów reakcji (np. lotność monomeru w normalnej temperaturze, wysoka lepkość polimeru itp.) zachodzi niekiedy konieczność prowadzenia syntez w specjalnie do tego celu przystosowanych zestawach. Niektóre ważniejsze aparaty stosowane w takich przypadkach opisano w rozdziale dotyczącym kondensacji i polimeryzacji.

Dla celów przetwórstwa tworzyw służy szereg specjalnie skonstruowanych aparatów, jak wtryskarki, wytłaczarki, prasy, walce, urządzenia do impregnacji, rozcierania czy formowania próżniowego, których nie spotyka się w innych pracowniach, a których funkcje wynikają między innymi ze szczególnych własności przetwarzanych materiałów. W skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej aparaty te są zwykle miniaturą urządzeń przemysłowych; pozwalają one przy użyciu małej ilości surowca prześledzić odpowiednią technologię przerobu i ustalić podstawowe parametry przetwórstwa przed uruchomieniem produkcji w większej skali. Najważniejsze aparaty tego typu, stanowiące nieodzowne wyposażenie pracowni tworzyw sztucznych, zostały opisane w tym rozdziale.

¹⁾ Urządzenia do przedzenia włókien ze stopów i roztworów opracował A. Ziabicki.

Aparatura do kondensacji

Na rys. I-1 pokazano praktyczny zestaw laboratoryjny do prowadzenia procesów kondensacji i poliestryfikacji. Kolba z dwiema lub trzema szyjami ma poj. 500—750 ml. Przekrój tubusu kolby: środkowy 40 mm, boczne 25 mm. Chłodnica składa się z dwóch części — wewnętrznej rury kondensacyjnej i płaszcza chłodzącego osadzonego na rurze za pomocą dwóch gumowych pierścieni uszczelniających. Rura kondensacyjna przyspawana jest skośnie do odcinka rurki, co umożliwia zastosowanie chłod-



Rys. I-1. Zestaw uniwersalny do kondensacji i poliestryfikacji

nicy jako destylacyjnej lub zwrotnej w zależności od tego, którym końcem (1 lub 2 — patrz rys. I-1) rurka osadzona jest w kolbie destylacyjnej. Jako odbieralnik stosuje się kolbę ssawkową poj. 500 ml, jako łaźnię wodną miseczkę emaliowaną o $\varnothing$ 18 cm.

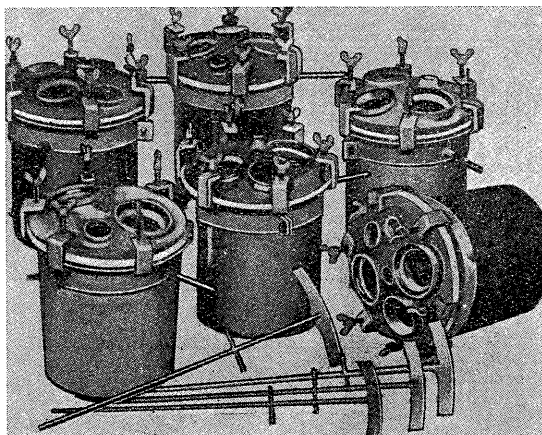
W jednym z tubusów bocznych kolby umieszcza się termometr, w drugim rurkę doprowadzającą gaz obojętny (najczęściej azot lub dwutlenek węgla), który odcina zawartość kolby od styczności z powietrzem. Do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem rurkę zastępuje się kapilarą.

Przy użyciu opisanej aparatury można przeprowadzać również destylację z parą wodną — parę wprowadza się przez jeden z tubusów bocznych.

Jeżeli reakcję prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 200° , można stosować korki zwykłe lub gumowe. Korki ze zmiękczanego polichlorku winylu mięknią i w temperaturach nieco wyższych od 100° ulegają deformacji, a wymyty z nich zmiękczacz zanieczyszcza produkty reakcji, dlatego nie należy ich stosować. Nie poleca się również stosowania aparatury ze szlifami szklanymi; nawet niewielkie ilości substratów spolimeryzowanych na powierzchni szlifów uniemożliwiają ich otworzenie. Aparaturę taką stosuje się w wyjątkowych przypadkach, gdy zależy na szcze-

gólnej czystości preparatów. Bezpośrednio po ukończeniu pracy aparaturę należy rozmontować, a szlify starannie oczyścić odpowiednim rozpuszczalnikiem.

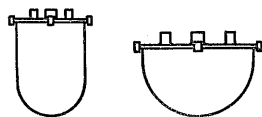
Przy prowadzeniu reakcji w temp. 200—300° zwykle korki można zabezpieczyć warstwą papki z proszku azbestowego i szkła wodnego lub cienką



Rys. I-2. Kociołek metalowy do kondensacji, poj. 1—3 l

folią aluminiową. Są to jednak tylko półśrodki i bardziej celowe jest użycie do takich kondensacji prostych aparatów metalowych lub szklanych, pokazanych na rys. I-2 i I-3.

Kociołek (rys. I-2) poj. 1—3 l zamknięty jest pokrywą zaopatrzoną w mieszadło, termometr oraz w tubus do pobierania próbek. Pokrywa przytrzymana jest kilkoma (6—8) uchwytyami. Po między pokrywą a kociołkiem umieszcza się uszczelkę z tektury lub sznurka azbestowego. Kociołek może być wykonany ze stali nierdzewnej, aluminium lub miedzi. Niestety ze względu na korozję aparatura taka nie zawsze może być stosowana. Np. w naczyniach aluminiowych nie można prowadzić kondensacji z fenolami, znaczną korozję wywołują kwas solny i siarkowy, stosowane często jako katalizatory.

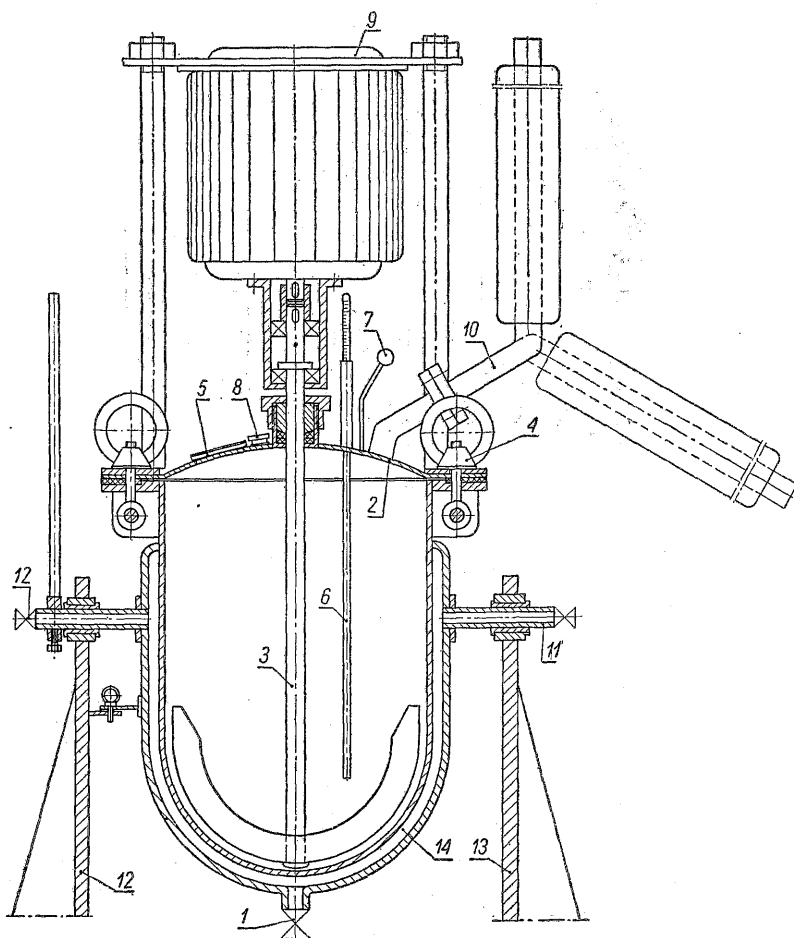


Rys. I-3. Reaktor z hartowanego szkła

Reaktory można również wykonać z kloszy od lamp, z grubego odpornego na ogrzewanie, hartowanego szkła. Pokrywa przymocowana jest do klosza metalowymi uchwytyami śrubowymi (uszczelnienie gumowe lub azbestowe) (rys. I-3).

W skali dużej laboratoryjnej kondensację przeprowadza się w aparatach metalowych. Na rys. I-4 przedstawiono schemat małego reaktora poj. 10 l wykonanego ze stali nierdzewnej.

Reaktor ma kształt cylindryczny z dnem okrągłym, zaopatrzony jest w zawór spustowy 1, pokrywę 2 i mieszadło 3. Pokrywę przykręca się śrubami 4. W pokrywie umieszczone są dwa wzierniki 5, kieszeń dla termo-

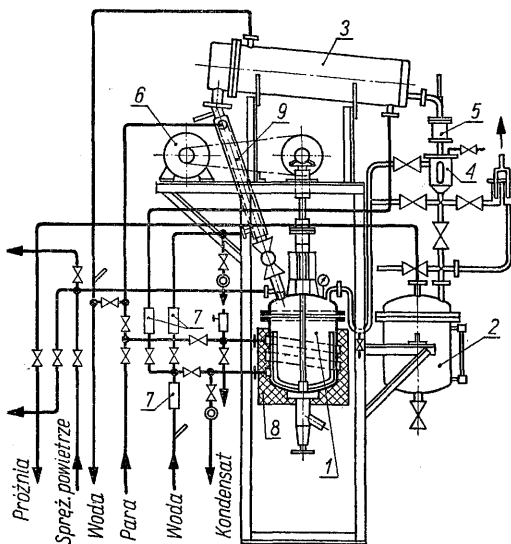


Rys. I-4. Reaktor metalowy poj. 10 l: 1 — zawór spustowy, 2 — pokrywa, 3 — mieszadło, 4 — śruby, 5 — wziernik, 6 — osłona termometru, 7 — manowakuometr, 8 — króciec, 9 — silnik, 10 — chłodnica, 11 — doprowadzenie pary, 12 — doprowadzenie wody, 13 — podstawa, 14 — płaszcz

metru 6, manowakuometr 7, króciec do pobierania próbek 8 i do przykręcania chłodnicy 10. Mieszadło typu kotwiczowego napędzane jest silnikiem elektrycznym za pośrednictwem przekładni zębatej. Parę grzejącą lub wodę do chłodzenia wprowadza się do płaszcza 14. Kran spustowy 1

połączony jest z garnkiem kondensacyjnym. Parę doprowadza się przewodem 11, wodę przewodem 12. Reaktor umieszczony jest na podstawie 13. W celu opróżnienia reaktora zdejmuje się pokrywę (ustawia ją na odpowiednim statywie) i przez przechylenie wylewa ciecz do podstawionego naczynia lub na tacę. Chłodnica, zależnie od tego, pod jakim kątem

Rys. I-5. Uniwersalny reaktor doświadczalny: 1 — kocioł, 2 — odbieralnik, 3 — chłodnica, 4 — rozdzielacz, 5 — wziernik, 6 — silnik, 7 — przepływomierz, 8 — elektryczne i parowe ogrzewanie kotła, 9 — chłodnica zwrotna



zostanie ustawiona, może spełniać rolę chłodnicy zwrotnej lub destylacyjnej. Przy destylacji próżniowej wylot chłodnicy łączy się poprzez odbieralnik i płczki z pompą próżniową.

Uniwersalny reaktor doświadczalny dla prac z zakresu syntezy tworzyw (poj. 25, 65, 185 lub 630 l) opisali Lěsek i Sytař³. Schemat instalacji pokazano na rys. I-5.

Aparatura do polimeryzacji

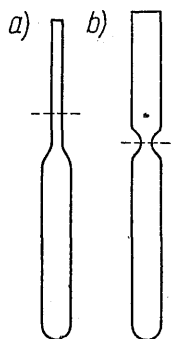
Polimeryzacja w bloku

Metodą blokową polimeryzuje się najczęściej dwa monomery: metakrylan metylu i styren.

Jeżeli celem polimeryzacji blokowej jest wyłącznie otrzymanie polimeru i jeżeli obojętny jest kształt otrzymanej próbki tworzywa, to reakcję najlepiej przeprowadzać w ampulkach szklanych.

Na rys. I-6 pokazano dwa najczęściej stosowane typy ampulek. Pojemność ampulek nie przekracza zazwyczaj 50—100 ml, z tego względu, że

polimeryzacja jest reakcją egzotermiczną i utrzymanie jednakowej temperatury w całej masie, coraz to bardziej lepkiej w miarę postępu reakcji, w dużych ampułkach nie jest możliwe. Temperatura w środku naczynia jest na skutek złego odprowadzenia ciepła wyższa niż przy ściankach, w związku z czym otrzymuje się polimer niejednorodny, o znacznym rozrzucie ciężaru cząsteczkowego.



Rys. I-6. Ampułki szklane do polimeryzacji blokowej

Polimeryzację w bloku większych ilości monomeru (większej niż 200 ml jednorazowo) należy prowadzić ostrożnie, gdyż zbyt szybki proces na skutek niedostatecznego odprowadzenia ciepła reakcji może spowodować wzrost ciśnienia i rozerwanie naczynia. W przypadku większych próbek reakcję przeprowadza się dwustopniowo, polimeryzując monomer z małą ilością inicjatora najpierw w kolbie na łaźni wodnej, a następnie rozlewa się otrzymany lepki roztwór do ampulek lub

foremek i ogrzewa dalej. Proces prowadzi się powoli w temperaturze termostatu nie przekraczającej 40° .

Ampułki (typ *a* rys. I-6) napełnia się strzykawką lekarską z długą cienką igłą, tzw. punkcyjną. Ampułki z przewężeniem (typ *b* rys. I-6) napełnia się łatwo przez nalanie monomeru do górnej części i ochłodzenie ampułki w mieszaninie oziębiającej lub w stałym dwutlenku węgla. Inny sposób polega na umieszczeniu ampułki (po nalaniu monomeru do górnej części) w eksykatorze próżniowym w pozycji pionowej i ostrożne usunięcie powietrza, np. pompką wodną. Po wpuszczeniu powietrza do eksykatora ciecz przepływa do dolnej części ampułki na skutek panującego w niej podciśnienia.

Ampułki napełnione wg jednej z podanych powyżej metod silnie ochładza się przez zanurzenie w mieszaninie stałego dwutlenku węgla oraz chloroformu i zatapia w miejscach zakreskowanych na rysunku małym, ostrym płomieniem palnika szklarskiego unikając wyciągania szkła w cienką kapilarę, gdyż osłabia to miejsce zatopienia. Czynność tę należy wykonać ostrożnie, gdyż większość monomerów jest palna. Nieodzowne jest użycie okularów ochronnych. Po ochłodzeniu szkła ampułkę przechyla się, aby upewnić się, że została szczelnie zamknięta.

Napełnione i zatopione ampułki umieszcza się w suszarce z automatyczną regulacją temperatury lub lepiej w termostacie napełnionym wodą.

Ze względu na to, że w ogrzewanych ampułkach panuje często dość znaczne ciśnienie umieszcza się je w ochronnym koszyczku z siatki metalowej i wyjmuje z suszarki lub termostatu dopiero po zabezpieczeniu oczu okularami ochronnymi. W laboratoriach, gdzie z suszarek i termostatów

korzysta kilku pracowników, na aparatach tych należy umieścić tabliczki ostrzegające przed niebezpieczeństwem.

Aby otrzymać polimer w postaci płytek, polimeryzację prowadzi się pomiędzy szybkami szklanymi lub niklowanymi płytkami mosiężnymi. Odstęp pomiędzy ściankami foremki utrzymuje się wężykiem gumowym, szczelnie owiniętym folią celofanową. Płytki unieruchamia się ściskaczami laboratoryjnymi do węży gumowych (typ otwarty), spinkami z grubego drutu stalowego lub okleja dokładnie papierem pakowym. Formę napełnia się monomerem lub roztworem polimeru w monomerze przy użyciu strzykawki lekarskiej lub nalewa ciecz lejeczkiem.

Płytki o grubości większej niż 8 mm otrzymuje się w płaskich foremkach z blachy mosiężnej niklowanej lub z blachy stalowej nierdzewnej, które uszczelnia się z wierzchu folią celofanową⁴.

Wyjęcie kształtek z foremek ułatwia umieszczenie odpowiednio wygiętych pasków z blachy, skośne ukształtowanie bocznych ścianek naczynia oraz stosowanie środków utrudniających przyczepność polimeru do ścianek (trzeba zastosować emulsję silikonową lub kwas stearynowy).

W odróżnieniu od ampulek i foremek szklanych naczynia metalowe mogą być używane wielokrotnie.

Otrzymywanie zupełnie przezroczystych, bezbarwnych i wolnych od pęcherzy odlewów ze styrenu i metakrylanu metylu jest trudne i wymaga zachowania szeregu ostrożności.

Polimery matowe lub opalizujące otrzymuje się, gdy użyty monomer zawiera ślady wilgoci. Żółtawe zabarwienie polimeru pochodzi od niedostatecznie odmytego inhibitora. Pęcherze powstają, jeśli z monomeru nie usunięto rozpuszczonych w nim gazów lub gdy polimeryzację prowadzono szybko w zbyt wysokiej temperaturze.

Częstą wadą odlewów blokowych są bardzo drobne spękania na powierzchni (tzw. srebrzenie), wywołane odparowywaniem nieprzereagowanego monomeru lub jego lotnych zanieczyszczeń. Efekt ten może być wywołany także na skutek powstania naprężeń przy zbyt szybkim ochłodzeniu preparatu.

Polimeryzacja w zawiesinie (perełkowa)

Celem polimeryzacji w zawiesinie jest otrzymanie polimeru w postaci regularnych kulek o średnicy 0,05—3 mm. Metodą tą polimeryzuje się najczęściej styren i jego pochodne, metakrylan metylu, a ostatnio również chlorek winylu.

Jeżeli nierozpuszczalny w wodzie monomer wytrząsa się z wodą lub wlewa do wody, w której wiruje mieszadło, wtedy tworzy się nietrwała zawiesina kropelek, gdy zaprzestanie się mieszać lub wytrząsać, obie

cieczy dość szybko rozwarstwiają się. Trwale zawiesiny, które nie rozdziela się w ciągu kilku lub kilkunastu godzin, powstają przy mieszaniu lub wytrząsaniu w obecności substancji stabilizującej (jak polialkohol winylowy, żelatyna, fosforany, węglan magnezowy itp.) dodanej do fazy rozpraszającej. Wielkość perełek zależy od kształtu i wielkości miesządła, kształtu naczynia oraz od szybkości mieszania lub częstotliwości wytrząsania; w mniejszym stopniu średnica perełek zależy od składu fazy wodnej (stężenia stabilizatora i lepkości ośrodka) oraz wzajemnego stosunku obu faz (monomer — woda).

Polimeryzację monomerów o temperaturze wrzenia wyższej niż 60° można przeprowadzić w kulistej kolbie z trzema szyjami poj. 1 l zaopatrzonej w miesządło propelerowe o średnicy ok. 40 mm, chłodnicę zwrotną oraz termometr zanurzony w cieczy. Ze względu na wymiary propelera kolba musi mieć środkowy tubus o średnicy nie mniejszej niż 45 mm. Miesządła ze strzemiączkiem, w którym propeler daje się obracać w płaszczyźnie pionowej, nie nadają się. Miesządło musi być osadzone w dobrze dopasowanym uszczelnieniu rtęciowym lub glicerynowym (doskonałe są również szlifowane miesządła KPG — Jena), tak aby obracało się ono lekko bez tarcia i drgań. Miesządło napędza się silnikiem elektrycznym kolektorowym, przy czym regulację umożliwia opornica lub autotransformator. Dostateczna moc silnika (ok. 100 W) powinna zapewniać stałość obrotów, którą najdogodniej kontrolować małą tarczą stroboskopową, oświetloną żaróweczką neonową.

Sposób prowadzenia polimeryzacji w zawiesinie metodą wytrząsania opisują Hohenstein i Mark⁵. Metodę tę stosuje się do polimeryzacji monomerów lotnych w temperaturze pokojowej, jak chlorek winylu, butadien lub izobutylen. Stosuje się naczynia szklane z grubego szkła lub autoklawy ze stali nierdzewnej poj. 500—1000 ml, ogrzewane elektrycznie, umieszczone na wytrząsarce z regulowaną częstotliwością wahań. Przez mieszanie łatwiej jest uzyskać efekt dyspersyjny niż w przypadku wytrząsania; w obu jednak metodach nie można przewidzieć wymiarów ani rozrzutów średnic uzyskiwanych kulek, gdyż wielkości te zależą nie tylko od szybkości mieszania czy częstotliwości wytrząsania, ale również od kształtu i wymiarów aparatury oraz wielu innych parametrów. Warunki optymalne muszą być ustalone empirycznie dla każdego przypadku w kilku lub kilkunastu doświadczeniach.

Polimeryzacja w emulsji

Polimeryzacja w emulsji jest jedną z najczęściej stosowanych metod otrzymywania polimeru zarówno z monomerów ciekłych, jak i gazowych.

Tą metodą przeprowadza się najczęściej polimeryzację styrenu, octanu i chlorku winylu, butadienu i jego kopolimerów ze styrenem oraz z akrylonitrylem, rzadziej akrylanów i metakrylanów.

Polimeryzację emulsyjną można przeprowadzać w kulistej, szklanej kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło. Rozproszenie monomeru w fazie wodnej ułatwia energiczne mieszanie, korzystne jest więc przynajmniej w początkowej fazie reakcji nadanie mieszadłu możliwie dużej liczby obrotów. W aparaturze takiej trudno jest jednak uniknąć strat na skutek ucieczki lotnego monomeru (przez chłodnicę i uszczelnienie mieszadła), nie nadaje się ona również do prowadzenia polimeryzacji monomerów wrzących w temperaturze niższej od temperatury pokojowej.

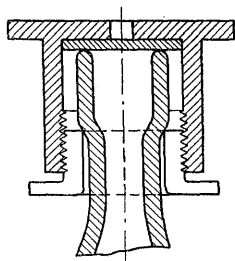
Polimeryzację emulsyjną małych próbek (do 200 ml) prowadzi się najczęściej w naczyniach z grubego szkła (mogą to być butelki od napojów chłodzących), przy czym efekt zemulgowania uzyskuje się przez wytrząsanie mechaniczne. Stosowane do tego celu butelki zaopatruje się w zamknięcia umożliwiające pobranie próbek ⁶ w czasie polimeryzacji. Jeżeli np. naczynia zamknięte są metalowymi kapslami, stosuje się uszczelki gumowe z odpornego na oleje kauczuku butylowego lub buni N (kauczuk wulkanizowany siarką nie może być stosowany, gdyż siarka inhibituje polimeryzację). W kapslach wierci się mały otwór ($\varnothing$ 2—3 mm), który umożliwia przekłucie uszczelki gumowej igłą do zastrzyków. Przy pobieraniu próbki ciśnienie panujące wewnątrz butelki przetłacza ciecz przez kanalik w igłę, a otworek w gumie zamyka się w szczelinie sam po usunięciu igły. Próbkę można pobierać dwoma sposobami. W pierwszym — igłę średniej grubości (do zastrzyków domięśniowych) zaciska się do góry ostrzem w łapie lub uchwycie przymocowanym do statywu. Pod igłą umieszcza się zważone uprzednio naczynko na próbkę (płytką Petriego, naczynko wagowe, zleweczka). Butelkę z emulsją obraca się korkiem w dół, opiera na igle uszczelką gumową i przebija ją. Na skutek ciśnienia panującego w butelce ciecz wypływa przez otwór w igłę i zbiera się w naczynku. Ciężar próbki wyznacza się odważając powtórnie naczynko lub ważąc butelkę przed i po pobraniu próby.

Drugi sposób ⁸ polega na użyciu igły i strzykawki lekarskiej. Próbkę odważa się w strzykawce. Do tego celu nadają się dobrze strzykawki poj. 2—5 ml z oprawką metalową, uniemożliwiającą wyrzucenie tłoczka ciśnieniem pobieranej cieczy. Jeżeli na skutek niskiej prężności par monomeru lub zużycia monomeru w reakcji, ciśnienie jest zbyt małe na to, aby ciecz przetłoczyć przez otwór igły, można je zwiększyć wprowadzając do butelki azot przez igłę. Azot pobiera się w tym celu z butli stalowej przez zawór redukujący z manometrem.

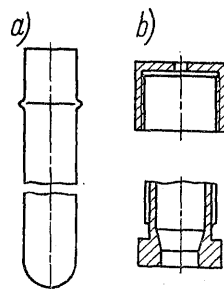
Zamiast kapsli metalowych do zamykania butelek można stosować specjalne gwintowane trzyczęściowe zakrętki pokazane na rys. I-7. Dolna

część zakrętki składa się z dwóch połówek i posiada od wewnątrz wgłębienie dopasowane do wystającego na szyjce butelki kołnierza. Zamiast butelek można również stosować grubościennne próbówki mające na końcu wypukły mankiet ⁹ (rys. I-8a). Dwuczęściową zakrętkę do takich próbówek przedstawiono na rys. I-8b.

Napełnione i zamknięte naczynia ustawia się w ramie ze stali nierdzewnej w odpowiednich uchwytach z brązu fosforowego i wstawia do łaźni



Rys. I-7. Zakrętka do butelek stosowanych przy polimeryzacji emulsyjnej monomerów lotnych



Rys. I-8. Probówki do polimeryzacji emulsyjnej wraz z nakrętką

wodnej, zaopatrzonej w automatyczną regulację temperatury. Rama połączona jest za pośrednictwem przekładni z silnikiem elektrycznym i wykonuje ruchy wahadłowe, których częstotliwość można regulować (ok. 150 ruchów na min).

W innym rozwiązaniu ¹⁰ butelki ustawione są w uchwytach bębna obracającego się w cieczy wypełniającej termostat (35 obr/min). Ze względu na ciśnienie panujące zazwyczaj w naczyniach, należy używać okularów ochronnych oraz skórzanych rękawic. Pożądana jest również kontrola naprężeń w szkłe (w świetle spolaryzowanym).

Literatura

1. Martin S. R. W.: Synthetic Resins Chemistry, Chapman & Hall Ltd. London 1947, str. 111.
2. Sutherland J. D., Mc Kennie J. P.: Ind. Eng. Chem. 48, 17 (1956).
3. Lěsek F., Sytař M.: Chemický průmysl, 4, 148 (1954).
4. Spilner A. J.: Modern Plastics, 31 [3], 129 (1953).
5. Hohenstein W. P., Mark H., Burk R. E., Grummit O.: High Molecular Weight Organic Compounds, Interscience Publishing New York 1949, str. 1—74.
6. Bovey F. A., Kolthoff I. M., Medalia A. I., Meehan E. J.: Emulsion Polymerization, Interscience Publishing. New York, 1955, str. 271.

7. Williams D. E., Johnson W. F.: J. Polym. Sci. 2, 346 (1947).
8. Houston R. J.: Anal. Chem. 20, 49 (1948).
9. Vilim R.: Makromolekularni Chemie (Pardubice), 97 (1956).
10. Kolthoff I. M., Harris W. E.: J. Polym. Sci. 2, 49 (1947).

Sączenie i wirowanie

W preparatyce tworzyw sztucznych zachodzi niekiedy konieczność oddzielenia fazy stałej zawieszonej w cieczy. Fazę stałą mogą stanowić kryształy wytrącone w ługu macierzystym lub polimer wytrącony z roztworu w postaci proszku. W większości przypadków osady takie można odsączyć na bibule w porcelanowym lejku sitowym pod zmniejszonym ciśnieniem (pompka wodna). Niekiedy celowe jest użycie zamiast bibuły tkaniny filtracyjnej bawełnianej lub w obecności silnych kwasów i ługów tkaniny z polichlorku winylu lub zastosowanie lejka z porowatym dnem szklanym (lejek Schotta). Większe ilości krystalicznego osadu lub proszku polimeru można w krótkim czasie odsączyć przy użyciu wirówki koszowej. Typowa laboratoryjna wirówka koszowa ma poj. ok. 2 l, wirnik wykonuje do 3000 obr/min. W koszu wirówki umocowuje się tkaninę filtracyjną.

Ciężko sączące się osady niektórych polimerów najlepiej oddziela się i myje przez dekantację. Proces ten można znacznie przyspieszyć stosując laboratoryjną wirówkę próbowkową (pojemność czterech probówek wynosi łącznie ok. 800 ml).

Lepkie roztwory polimerów zawierające niewielkie ilości stałych zanieczyszczeń sączy się na sączkach szklanych, niezbyt gęstych (G0 lub G1) lub pod zwiększonym ciśnieniem przez filtry świecowe.

Mieszanie

W czasie otrzymywania tworzyw sztucznych zachodzi często konieczność mieszania gęstych substancji (lakiery), ciał stałych z gęstymi cieczami (pasty z polichlorku winylu), ciał stałych o różnym stopniu rozdrobnienia i różnych ciężarach właściwych (tłoczywa termoutwardzalne). Przy mieszaniu wymagane jest zwykle ogrzewanie (dla zmniejszenia lepkości lub przeprowadzenia reakcji chemicznej) albo chłodzenie (gdy wzrost temperatury przy mieszaniu jest szkodliwy).

Ze względu na wymienione wymagania w laboratorium tworzyw sztucznych stosuje się miedzierzę, miesządlą różnych typów, a ponadto walce i mieszalniki.

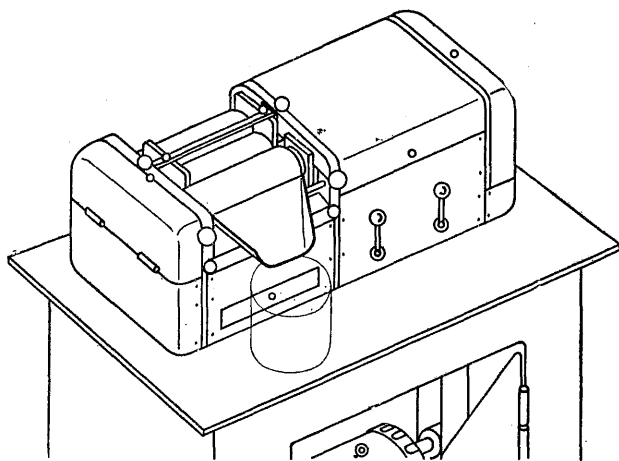
W dużej skali laboratoryjnej lub ćwierćtechnicznej bardzo przydatnym w wielu przypadkach urządzeniem jest mechaniczne miesządló metalowe przenośne. Powinno ono łatwo dać się przestawiać, a więc być lekkie, mieć możliwość regulowania obrotów w zakresie 50—300 obr/min oraz posiadać

wymienny propeler. Na statywie, na którym umocowany jest silnik, powinna być umieszczona przesuwna półka do ustawienia naczynia z substancjami mieszanymi.

Obecnie coraz powszechniej stosuje się w laboratorium jak również w skali większej napędy mieszadeł przy użyciu giętkiego wałka, na którego końcu przykręca się odpowiednie mieszadło. Jest ono bardzo dogodne w użyciu, gdyż nie ma konieczności stosowania specjalnej konstrukcji do zamocowania silnika i ułożyskowania mieszadła.

Do energicznego mieszania bardzo gęstych cieczy, np. pasty z polichlorku winylu, można wykorzystać wiertarkę ręczną elektryczną o 1500 obr/min zakładając w uchwyt mieszadło tarczowe.

Homogenizację pasty z polichlorku winylu można również przeprowadzić przy użyciu trójwalcarki. Trójwalcarka (rys. I-9) jest zasadniczo podstawowym aparatem do rozcierania pigmentów.

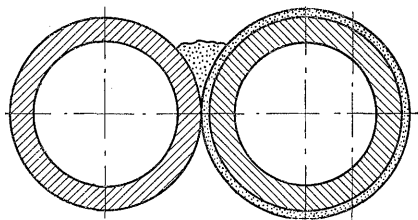


Rys. I-9. Trójwalcarka

Silnik elektryczny o mocy 0,5 kW za pośrednictwem przekładni pasowej, a następnie zębatej napędza trzy walce stalowe o $\varnothing$ 50 mm dług. 250 mm, poruszające się z różną szybkością: pierwszy ma 200 obr/min, drugi — 100 obr/min, trzeci — 50 obr/min. Pierwszy i trzeci wałek założyskowane są tak, aby można było precyzyjnie regulować odstępy pomiędzy nimi a wałkiem środkowym. Pigment i fazę ciekłą miesza się wstępnie w moździerzu, a następnie powoli równomiernym strumieniem wylewa zawiesinę na pierwszy wałek. Masa zostaje roztarta w szczelinie pomiędzy pierwszym i drugim oraz drugim i trzecim wałkiem, po czym nóż z blachy mosiężnej zbiera masę z wałka trzeciego i kieruje ją do naczynia podstawionego pod trójwalcarkę. Rozcieranie można powtórzyć po zmniejszeniu szczeliny między wałkami.

Do homogenizacji składników przy otrzymywaniu proszku bakelitowego stosuje się tzw. dwuwalcarki. Dwuwalcarka wyróżnia się znacznie mocniejszą konstrukcją oraz przystosowana jest do ogrzewania i chłodzenia.

Zasadę działania dwuwalcarki przedstawiono na rys. I-10. Walce obracają się z różną prędkością (współczynnik tarcia wynosi zwykle 1,1), przy czym wałek obracający się wolniej wykonuje 17—21 obr./min.



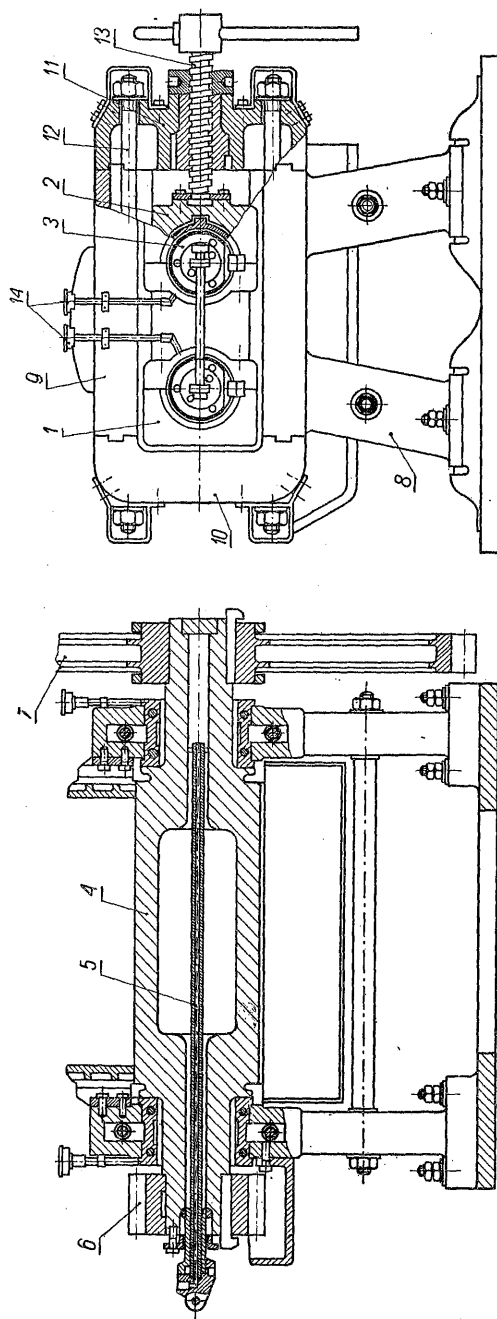
Rys. I-10. Zasada działania dwuwalcarki

Konstrukcję dwuwalcarki pokazano na rys. I-11 a i b. Dwuwalcarka składa się z dwóch żeliwnych stojaków, dwóch łożysk nieruchomych 1, dwóch łożysk przesuwnych 2, dwóch walców 3 i 4 (walec 3 przesuwa się wraz z łożyskami 2), dwóch zazębiających się ze sobą żeliwnych kół zębatych 6 i koła zębatego 7, zazębiającego się z kołem przekładni. Stojak walcarki składa się z podstawy 8, płyty górnej 9 i dwóch płyt czołowych 10 i 11, połączonych ze sobą śrubami 12. Przesuwanie ruchomych łożysk i przedniego walca w celu regulowania grubości warstwy walcowanego materiału wykonuje się za pomocą śrub dociskowych 13. Panewki w łożyskach smaruje się za pomocą smarownic 14 umocowanych na ramie walcarki. Wałek tylny 3 jest napędzany za pomocą pary żeliwnych kół zębatych 6, a wałek przedni 4 za pomocą koła zębatego 7. Szerokość szczeliny między walcami może dochodzić do 6 mm. Walce są wewnątrz puste i zaopatrzone w rurki doprowadzające parę grzejącą lub wodę chłodzącą. Rurka wewnętrzna 5 służy do wprowadzenia pary lub wody, natomiast wypływ wody odbywa się poprzez szczelinę między walcem i rurką. Przed przednim walcem roboczym jest umocowany przegubowo nóż, który służy do zdejmowania przerobionego materiału z walca.

Urządzenie napędowe walców jest zaopatrzone w hamulec elektromagnetyczny umocowany na sprzęgle pomiędzy przekładnią i silnikiem. Zadaniem hamulca jest natychmiastowe awaryjne zatrzymanie walców. Hamulec ten włącza się przez naciśnięcie łatwo dostępnej listwy umieszczonej nad walcami.

Przy mniejszych walcarkach stosuje się ogrzewanie elektryczne, średnica walców wynosi ok. 200 mm, a szerokość robocza do 500 mm.

Jako urządzenia do mieszania wykorzystywane są często aparaty służące normalnie do rozdrabniania ciał stałych, jak np. młynki kulowe, tarczowe



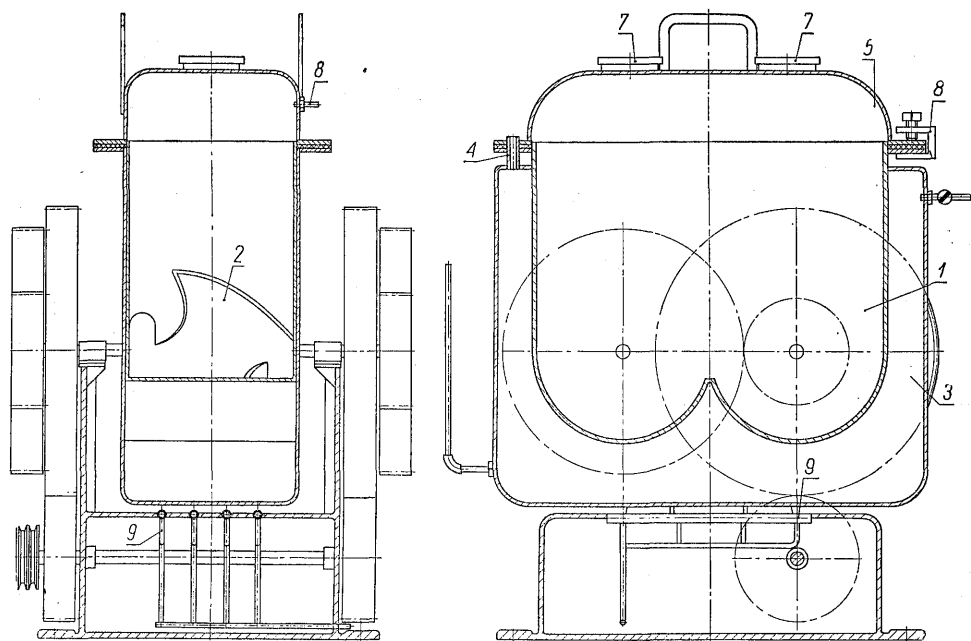
Rys. I-11. Dwuwałcarka laboratoryjna: 1 — łożysko nieruchome, 2 — łożysko ruchome, 3 — walec ruchomy, 4 — walec, 5 — przewód rurowy do wprowadzania pary i wody, 6, 7 — koła zębate, 8 — podstawa, 9 — górna płyta, 10, 11 — płyty czolowe, 12 — śruba łączna, 13 — śruba dociskowa, 14 — smarownice

lub tzw. młynki koloidalne. Proces mieszania podobnie jak w przypadku trójwalcarki połączony jest z mieleniem i rozcieraniem cząstek zawiesiny.

Do dokładnego mieszania ciał stałych stosuje się często w technologii tworzyw sztucznych wszelkiego rodzaju mieszalniki. Najczęściej stosowany jest mieszalnik laboratoryjny Wernera-Pfleiderera.

Poniżej opisano mieszalnik tego typu, przystosowany do pracy pod próżnią, ogrzewany gazem. Schemat mieszalnika przedstawiono na rys. I-12.

Zasadniczą częścią mieszalnika jest koryto 1 o specjalnie skonstruowanym dnie, w którym znajdują się dwa ramiona mieszalnika 2 w kształcie



Rys. I-12. Mieszalnik próżniowy: 1 — koryto, 2 — łopatką, 3 — płaszcz, 4 — osłona termometru, 5 — przykrywa, 6 — uchwyty, 7 — wziernik 8 — króciec, 9 — palniki gazowe

odwróconej litery Z. Koryto zaopatrzone jest w płaszcz 3 wypełniony np. olejem służącym jako pośrednie medium grzejne. W płaszczu znajduje się miejsce na umieszczenie termometru 4. Przykrywa mieszalnika 5 przymocowana jest specjalnymi uchwytami 6 i ma dwa wzierniki 7 oraz króciec do podłączenia próżni 8. Ogrzewanie gazowe przy pomocy palników 9.

Napęd jest tak rozwiązany, że opróżnianie możliwe jest w czasie pracy mieszalnika przez jego przechylenie. Koryto mieszalnika jest wyłożone stalą kwasoodporną. Profil ramion mieszalnika zapewnia dokładne mieszanie, a nieznaczny odstęp pomiędzy korytem — nawet roztarcie miesza-

nego materiału. Łopatki mieszalnika obracają się w przeciwnym kierunku, przy czym stosunek liczby obrotów wynosi 2 : 3 przy prędkości obwodowej 0,1 — 0,15 m/sek. Kierunek obrotów można zmieniać przez zmianę obrotów silnika elektrycznego.

W tak wyposażonym mieszalniku można przeprowadzać nie tylko mieszanie w zwykłej temperaturze, lecz także w podwyższonej. Możliwe jest przeprowadzenie reakcji połączonych z usuwaniem lotnych składników pod próżnią. Ponieważ ogrzewanie gazowe pozwala na uzyskanie dość wysokich temperatur (do 200°) można przeto przeprowadzać np. żelatynizację polichlorku winylu.

Proces mieszania może być zastąpiony wstrząsaniem. Wstrząsanie stosuje się zwykle w prostych przypadkach, tj. głównie w przypadku mniejszych objętości reagentów, prostych aparatów i przy reakcjach przebiegających w normalnej temperaturze bez konieczności dawkowania reagentów. Wytrząsanie stosuje się i w tych przypadkach, w których wprowadzenie mieszańdła sprawiałoby trudności, np. w małych wysokociśnieniowych autoklawach. Jeśli konieczne jest zastosowanie podwyższonej temperatury, naczynie, w którym przeprowadza się reakcje, zaopatruje się w płaszcz ogrzewający, a całość umieszcza się w wytrząsarce.

Wytrząsarki można podzielić na kilka grup zależnie od wykonywanego ruchu i konstrukcji. Powszechnie stosowane są wytrząsarki z ruchomym stołem z szybkością około 60 drgań na minutę. Innym typem wytrząsarek są urządzenia pracujące na zasadzie ruchu obrotowego wzdłuż osi pionowej lub poziomej naczynia, stosowane głównie do autoklawów wysokociśnieniowych.

Literatura

1. Lewin A. N., *Biezchodarnyj N. F.*: Urządzenia produkcyjne zakładów przetwórstwa tworzyw sztucznych, PWT. Warszawa 1956, str. 27.
2. Praca zbiorowa: Technika laboratoryjna w chemii organicznej, PWN. Warszawa 1958, str. 81.

Impregnacja

Otrzymywanie tworzyw warstwowych (laminatów) z żywic termoutwardzalnych polega na impregnowaniu lub powlekanii wypełniacza emulsją lub roztworem żywicy. Zaimpregnowany wypełniacz suszy się w suszarce i poddaje prasowaniu w prasach wielopłytowych pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze.

Żywice stosowane do impregnacji są roztworami lub emulsjami wodnymi albo alkoholowymi, wyjątkowo tylko stosuje się inne rozpuszczalniki. Jako wypełniaczy używa się najczęściej papier lub tkaninę. Sto-

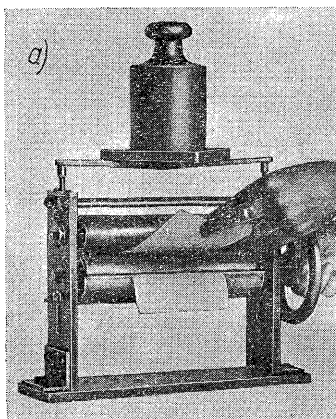
sowane są papiery z celulozy bielonej lub niebielonej o gramaturze od 20 G/m² do 250 G/m²; bardzo często używa się papierów barwionych lub z nadrukiem. Ze względu na wymaganą dużą chłonność papieru nie stosuje się papierów wypełnionych klejem, jednak papier powinien odznaczać się dużą wytrzymałością na wodę. Do laminatów stosowane są tkaniny bawełniane lub bawełniane z dodatkiem włókna sztucznego. Techniczne tkaniny niebielone posiadają gramaturę od 150—600 G/m². Do specjalnych zastosowań używa się tkanin z włókien szklanych.

Żywice fenolowo-formaldehydowe oraz mocznikowo- i melaminowo-formaldehydowe są najczęściej stosowanymi surowcami do otrzymywania laminatów.

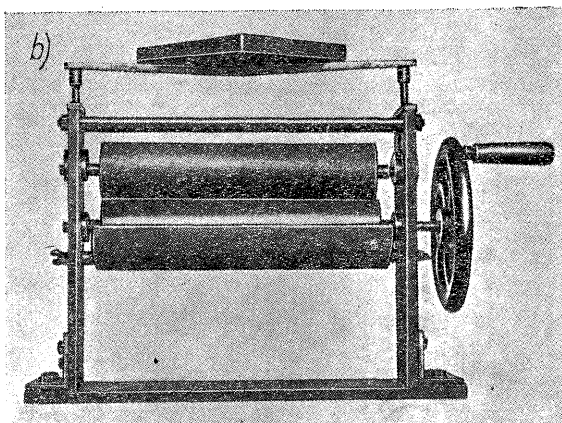
Impregnację papieru czy też tkaniny w najprostszym przypadku, przy braku do tego celu odpowiednich urządzeń, można wykonać w kiuwecie fotograficznej. Do kiuwety nalewa się roztwór żywicy i przez zanurzenie wypełniacza (w postaci paska) przeciąga kilkakrotnie przez roztwór. Nadmiar żywicy usuwa się przez przeciągnięcie impregnowanego materiału pomiędzy dwiema rurkami szklanymi, ściśniętymi gumkami na obydwu końcach.

Suszenie przeprowadza się w suszarce laboratoryjnej.

Ten sposób impregnowania jest najprostszy, lecz w wielu przypadkach nie daje właściwych wyników. Wielkość arkusza impregnowanego wypełniacza jest ograniczona, a wykonanie impregnacji bardzo kłopotliwe.

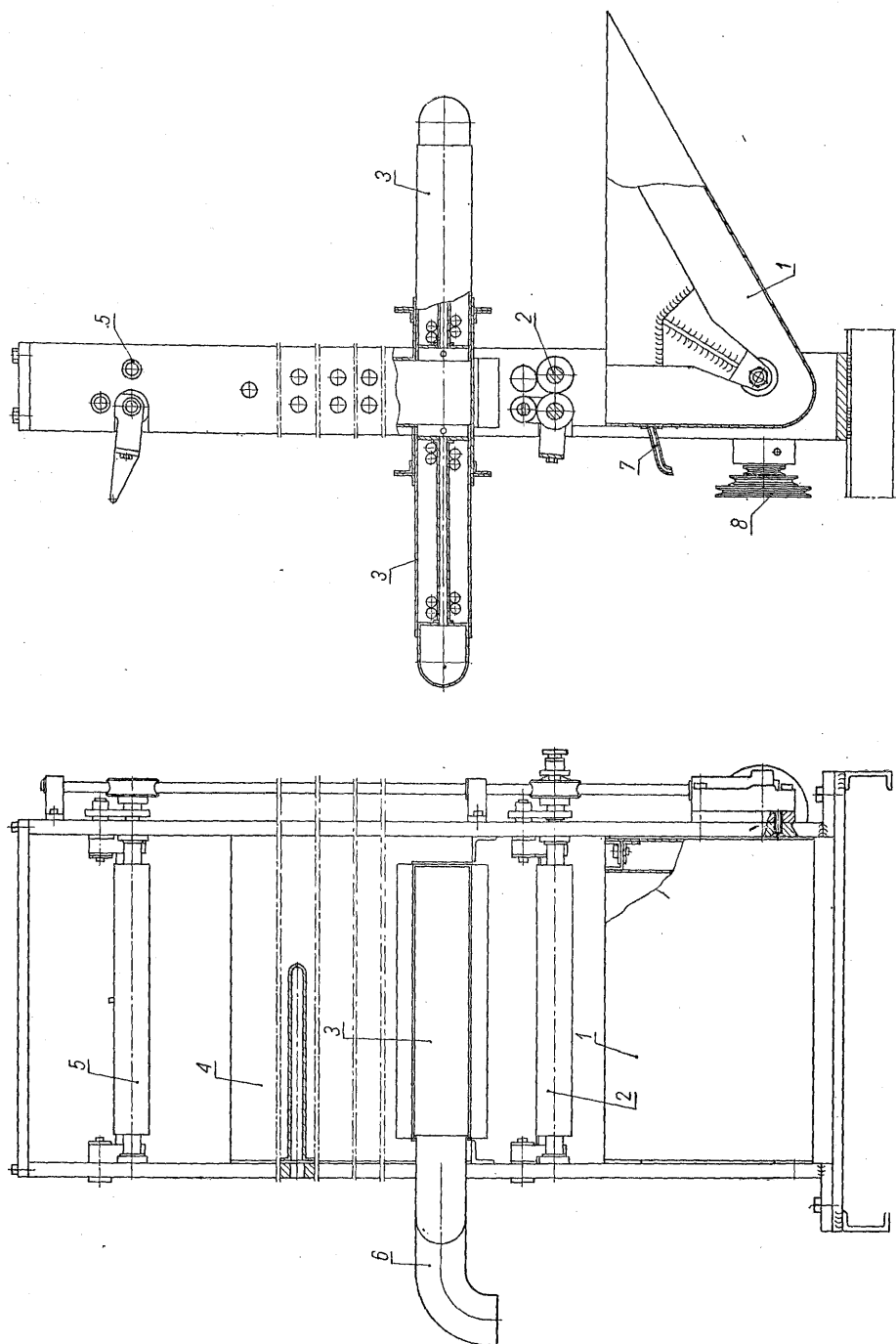


Rys. I-13a. Impregnatorka



Rys. I-13b. Impregnatorka

Proste urządzenie do impregnacji, przedstawione na rys. I-13, składa się z dwóch walców gumowanych, z których dolny posiada napęd ręczny, natomiast górny jest dociskany do dolnego przez umieszczenie ciężarka (rys. 13a) na specjalnej tacy. Pod dolnym walcem znajduje się korytko, do którego wlewa się żywicę. Korytko jest przesuwne i dzięki temu



Rys. I-14. Laboratoryjna maszyna do impregnacji: 1 — korytko, 2 — wale gumowe, 3 — komory grzejne, 4 — suszarnia tunelowa, 5 — wale gumowe, 6 — kołcówka, 7 — przewle, 8 — przekładnia

możliwe jest regulowanie zanurzenia walca, jak również ułatwione mycie. Stosowanie tego typu impregnatorki ma tę zaletę nad zwykłym ręcznym impregnowaniem w kiuwecie, że przez regulację docisku można równomierniej zaimpregnować wypełniacz. Operacja w tym przypadku jest również okresowa. Dla dokładnego zaimpregnowania konieczne jest kilkakrotne przepuszczenie wypełniacza przez walce. Suszenie przeprowadza się w suszarce.

Na rys. I-14 pokazano schemat impregnatorki laboratoryjnej pionowej. Impregnatorka składa się z koryta do impregnacji 1, walców pokrytych gumą do odciskania nadmiaru żywicy 2, dwóch komór do ogrzewania powietrza 3, suszarni tunelowej 4, walców gumowanych prowadzących 5. Do końcówki 6 podłącza się wąż, którym tłoczy się powietrze z kompresora. Regulację temperatury w suszarce przeprowadza się regulując ilość powietrza podanego z kompresora.

Rolę papieru lub tkaniny o szer. 20 cm umieszcza się na statywie, aby wypełniacz mógł się swobodnie odwijać. Wstęgę wypełniacza przeciąga się przez korytko, walce dociskające suszarkę oraz przez walce prowadzące i przykleja do umieszczonej na drugim statywie rolki nawijającej. Następnie włącza się ogrzewanie komór i regulując ilość przepływającego powietrza nastawia właściwą temperaturę w suszarni, po czym wlewa żywicę do korytka, aż do poziomu ustalonego końcówką przelewową 7. Walce 2 i 5 obciąża się ciężarkami (ok. 2 kg) i włącza napęd impregnatorki. Szybkość impregnacji może być regulowana przez zmianę przekładni. Brak napędu sprzężonego z impregnatorką na statywach z papierem surowym i zaimpregnowanym powoduje konieczność ręcznego nawijania zaimpregnowanego i wysuszonego papieru.

Opisane powyżej proste i łatwe do wykonania urządzenie do impregnacji pozwala na dosyć dokładne regulowanie parametrów impregnacji i suszenia wypełniacza. Oczywiście na tej maszynie możliwe jest jedynie dwustronne powlekanie papieru lub tkaniny.

Prasy do tłoczenia termoutwardzalnych

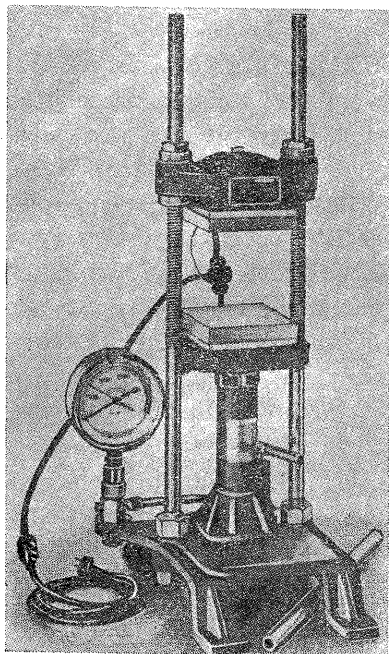
Jedną z metod kształtowania plastycznego tworzyw sztucznych jest prasowanie. Głównymi częściami aparatury jest forma, w której umieszcza się tłoczywo, oraz prasa dostarczająca potrzebnego ciśnienia. Prasowanie polega na przeprowadzeniu tłoczywa w stan plastyczny przez ogrzanie w formie i nadanie w tej postaci pożądanego kształtu na skutek działającego ciśnienia; dzięki reakcji zachodzącej w tłoczywie w podwyższonej temperaturze zostaje utrwalony kształt.

Tłoczywa termoutwardzalne takie, jak fenolowo-formaldehydowe (bakelitowe), mocznikowo-formaldehydowe, melaminowo-formaldehydowe (aminowe) są formowane przez prasowanie zwykłe i tłoczne.

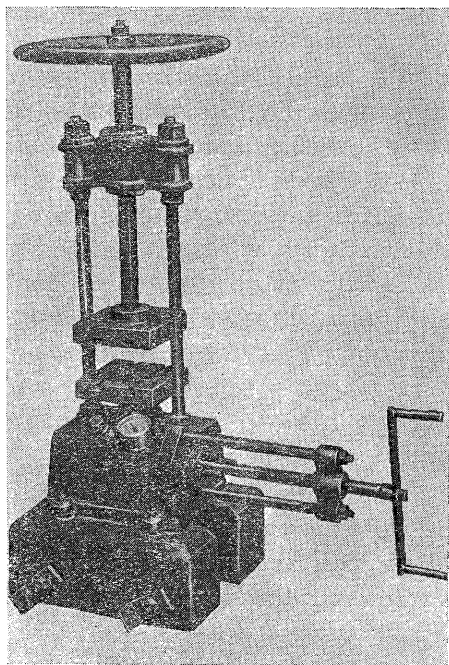
Ze względu na łatwość otrzymywania dużych ciśnień, konieczność kontroli ciśnienia i możliwość utrzymania stałego ciśnienia podczas procesu prasowania, najczęściej używa się pras hydraulicznych.

Rozróżnia się dwa rodzaje pras — prasy do prasowania tłoczyw i prasy do laminatów. Prasy do tłoczyw posiadają dwie płyty, do których przykręcana jest forma, natomiast prasy do laminatów są prasami wielopłytoowymi, etażowymi, w których każda płyta jest osobno ogrzewana.

Uniwersalną prasą laboratoryjną do tłoczyw i laminatów, jest prasa „Carver” (rys. I-15). Jest to prasa hydrauliczna dolnotłokowa o wymiarach



Rys. I-15. Mała prasa laboratoryjna do tłoczyw i laminatów typu „Carver”



Rys. I-16. Prasa hydrauliczna o nacisku 12 t

stolika 150×150 mm i maksymalnym nacisku 900 kG. Ma ona dwie lub więcej płyt ogrzewanych elektrycznie (z termoregulacją) za pomocą przełącznika bimetalowego: w płytach znajdują się otwory na umieszczenie termometru kontrolnego. Prasa jest lekka (ok. 60 kg) o małych wymiarach.

Ze względu na to, że w płytach grzejnych nie przewidziano kanałów do umocowania form, konieczne jest takie projektowanie form, aby można było otwierać je poza prasą.

Tablica I-1

Charakterystyka prasy o nacisku 30 T

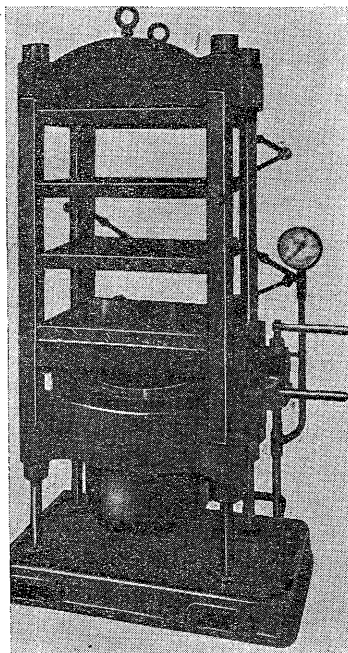
Typ	górnottłokowa
Siła P_{max} w dół, kG	30 000
Siła P_{max} w górę, kG	5 000
Wymiar stołu, mm	360 × 310
Prześwit w ramie, mm	328
Skok stołu, mm	200
Maksymalne ciśnienie, kG/cm ²	315
Skok wypychacza, mm	140
Ciśnienie w zbiorniku, kG/cm ²	475
Moc silnika elektrycznego, kW	1,1
Obroty silnika elektrycznego, obr/min	1430
Ciężar, kG	600

Do prasowania tłoczyw termoutwardzalnych w laboratorium stosuje się prasy hydrauliczne o różnej konstrukcji, o nacisku nie mniejszym niż 10—15 T. Prasy mogą posiadać osobne lub wbudowane pompy wodne albo olejowe.

Prasę hydrauliczną prostej konstrukcji o nacisku 12 T, w której górny stolik poruszany jest ręcznie za pomocą śruby i koła, przedstawiono na rys. I-16. Ciśnienie jest wywierane przez wkręcanie ręczne tłoka do zbiornika olejowego prasy.

W tabl I-1 podano charakterystykę prasy o nacisku 30 T, która jest prasą produkcyjną, lecz powinna znajdować się również w laboratorium prowadzącym szkolenie w dziedzinie tworzyw sztucznych.

Na rys. I-17 pokazano prasę etażową, czteropółkową do prasowania laminatów. Prasy do laminatów są przeważnie dolnottłokowe. Ogrzewanie małych pras laboratoryjnych może być elektryczne, prasy przemysłowe są ogrzewane parą i są przystosowane do chłodzenia płyt wodą. Do wyposażenia prasy należą płyty wykonane ze stali, chromowane i polerowane, które nadają połysk otrzymanym laminatom.



Rys. I-17. Prasa etażowa do laminatów

Literatura

1. Gosztowtt L.: Prasy hydrauliczne, PWT. Warszawa 1955.
2. Lewin A. N., Biezychodarnyj N. F.: Urządzenia produkcyjne zakładów przetwórstwa tworzyw sztucznych, PWT. Warszawa 1956, str. 67.
3. Suchorzewski T.: Prasowanie tłoczyw fenolowych, PWT. Warszawa 1955, str. 23.

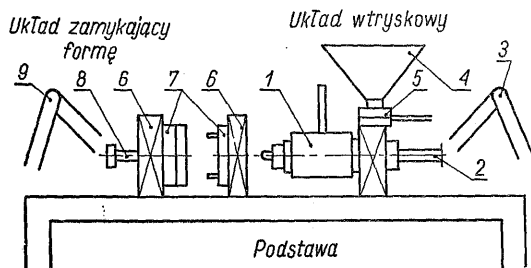
Wtryskarki do tłoczyw termoplastycznych

Tworzywa termoplastyczne jak polistyren, polietylen, poliamidy, polimetakrylan metylu, octan celulozy i inne formuje się przy użyciu wtryskarek.

W odróżnieniu od metody formowania tłoczyw termoutwardzalnych, upłynnianie tłoczywa termoplastycznego odbywa się nie w formie, lecz w oddzielnej ogrzanej komorze upłynniania, zwanej cylindrem. Tłoczywo w stanie plastycznym za pomocą ciśnienia wywartego przez ruch tłoka w cylindrze wprowadzane jest wąskim przewodem do formy. Forma jest szczelnie zamknięta i zasadniczo zimna. Tłoczywo wypełnia formę i zastyga w niej, przy czym nadany kształt zostaje utrwalony.

Na rys. I-18 przedstawiony jest schemat wtryskarki do formowania wtryskowego tworzyw termoplastycznych. Poszczególne części układu wtryskowego i układu zamykającego formę oraz szereg urządzeń pomocniczych umieszczone są na podstawie.

Na podanym rys. I-18 schemacie z prawej strony podstawy znajduje się układ wtryskowy, który składa się z cylindra ogrzewającego 1, tłoka wtrys-

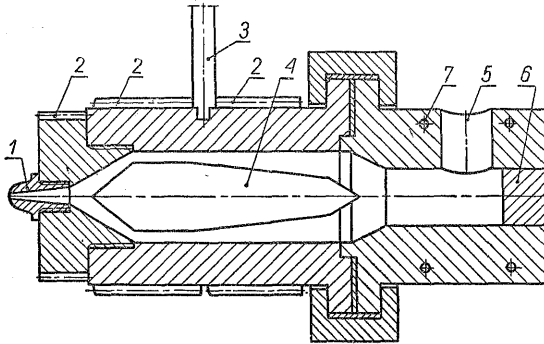


Rys. I-18. Schemat wtryskarki: 1 — cylinder, 2 — tłok, 3 — dźwignia tłoka, 4 — lejek zasypowy, 5 — dozownik, 6 — płyty do przykręcania formy, 7 — forma, 8 — wyrzutnik, 9 — układ zamykający formę

kowego 2, napędu układu wtryskowego 3 oraz z lejka zasypowego 4 do masy wtryskowej i dozownika 5. Z lewej strony podstawy umieszczony jest układ zamykający formę, który składa się z płyt do zamocowania połówek formy 6, formy 7, dźwigni 9 zapewniających odpowiedni docisk połówek formy po ich zamknięciu, trzpienia wyrzutnika 8 oraz urządzeń pomocniczych.

Najważniejszą częścią układu wtryskowego jest cylinder i tłok. W cylindrze następuje ogrzanie masy wtryskowej do temperatury wtrysku,

a następnie wprowadzenie jej pod ciśnieniem z cylindra do formy. Od prawidłowego działania cylindra i tłoka zależy w dużym stopniu wygląd i jakość wyrobu.



Rys. I-19. Przekrój cylindra wtryskarki

Na rys. I-19 przedstawiono przekrój cylindra. W przedniej części cylindra znajduje się dysza 1. Cylinder pokazany na rysunku posiada trzy grzejniki 2, osłonę na termometr 3. Wewnątrz cylindra jest umieszczony rozdzielacz masy (torpeda) 4. W tylnej części cylindra znajduje się otwór 5, przez który wprowadzana jest masa wtryskowa do wnętrza cylindra. Podczas pracy wtryskarki tę część cylindra chłodzi się przepuszczając przez kanały wewnętrzne 7 bieżącą wodę. Cylinder zamknięty jest tłokiem 6. Przy większych średnicach tłoka jest on chłodzony wodą.

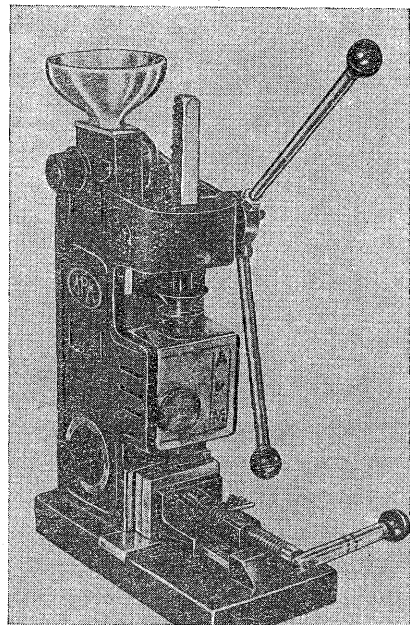
Istnieje wiele rozmaitych typów wtryskarek różniących się między sobą konstrukcją, budową, rodzajem napędu oraz systemem sterowania. Ogólną klasyfikację wtryskarek można przeprowadzić wg następujących grup:

1. ręczne, półautomatyczne i automatyczne,

2. ręczne, pneumatyczne, mechaniczne, hydrauliczne i mieszane,

3. z poziomą lub pionową płaszczyzną podziału formy,

4. o jednorazowym wtrysku 1g, 10 g, 50 g, 100 g itd.



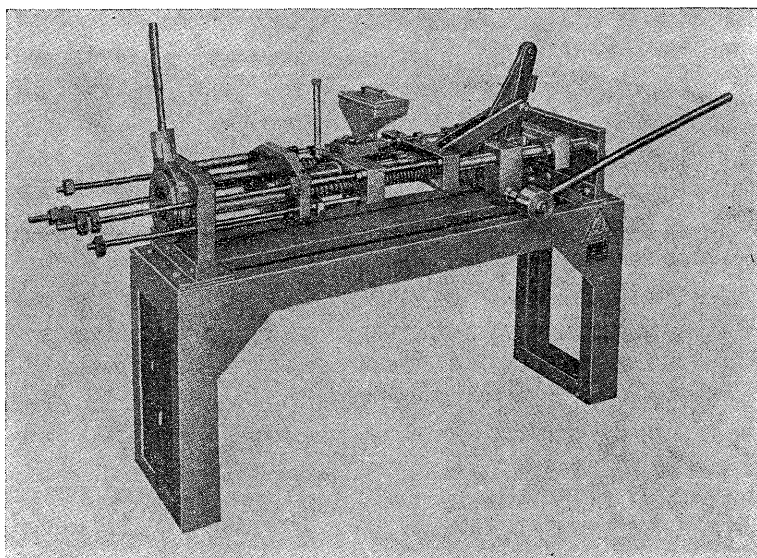
Rys. I-20. Wtryskarka ręczna pionowa

5. w układzie poziomym i pionowym cylindra wtryskarki,
6. jednocylindrowe, dwucylindrowe lub wielocylindrowe.

Podana powyżej klasyfikacja wtryskarek pozwala na bliższą charakterystykę typu wtryskarki.

Wtryskarka ręczna, pionowa do otrzymywania detali o ciężarze od 1 do 5 g pokazana na rys. I-20. Jest to mała, laboratoryjna wtryskarka stołowa o ciężarze ok. 25 kg. Posiada elektryczne ogrzewanie, sterowanie ręczne. Zaopatrzona jest w automatyczną regulację temperatury.

Przedstawiona na rys. I-21 jednocylindrowa wtryskarka ręczna o układzie poziomym pozwala na otrzymanie kształtki o ciężarze do 10 g. Bu-



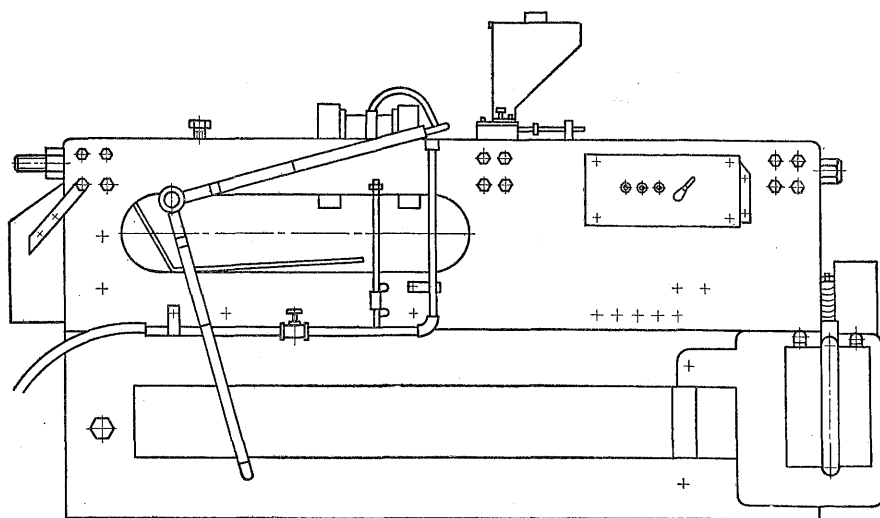
Rys. I-21. Wtryskarka ręczna pozioma

dowa tej wtryskarki jest bardzo prosta. Posiada ona podstawę wykonaną z ceownika. W lewej i prawej części podstawy umieszczone są dwie stałe płyty, do których przymocowane są dwie równoległe prowadnice. Układ wtryskowy oraz ruchoma płyta pozwalająca na zamknięcie formy, umieszczone są na tych samych dwóch prowadnicach. Przesuwając ręcznie ramię dźwigni w lewo poprzez układ przenoszący powoduje się ruch do przodu wszystkich płyt ruchomych, tj. płyty z podstawą tłoka, płyty z cylindrem ogrzewającym oraz płyty z połówką formy, aż do chwili zamknięcia formy. Dalszy ruch dźwigni wymaga już stopniowo większego nacisku dla pokonania oporu stawianego przez sprężyny. W tym położeniu układu wtryskowego następuje zamknięcie formy z pewnym dociskiem. Dalszy ruch powoduje zetknięcie dyszy z ustnikiem formy i następnie ruch tłoka

w cylindrze, a zatem wtrysk. Po zakończeniu wtrysku przesuwają się ramię dźwigni w prawo, co powoduje cofnięcie się tłoka w cylindrze, odsunięcie dyszy od formy i jej otwarcie. W ostatnim etapie następuje uderzenie listwy w trzpień wyrzutnika i wyrzucenie kształtki.

Często stosowane są wtryskarki ręczne o jednorazowym wtrysku dochodzącym do 20 g. Różnią się one od opisanej powyżej tym, że posiadają niezależny układ zamykający formę sterowany również ręcznie.

Na rys. I-22 przedstawiono wtryskarkę o napędzie mechanicznym układu wtryskowego oraz napędzie ręcznym układu zamykającego formę. Wtryskarka zaopatrzona jest w jeden cylinder ogrzewający w układzie poziomym



Rys. I-22. Wtryskarka półautomatyczna

oraz pionową płaszczyznę podziału formy. Jednorazowy wtrysk umożliwia otrzymanie kształtki o ciężarze do ok. 30 g. W odróżnieniu od wtryskarki ręcznej cylinder ogrzewający jest przymocowany do stałej płyty. Tłok napędzany jest silnikiem elektrycznym poprzez przekładnię pasową i zębatą. Napęd wyposażony jest w hamulec elektromagnetyczny. Przekładnik czasowy pozwala na automatyczne regulowanie czasu wtrysku.

Szczegółową charakterystykę wtryskarki tego typu podano w tabl. I-2.

Do celów produkcyjnych stosuje się coraz powszechniej wtryskarki całkowicie automatyczne, o jednorazowym wtrysku od 30 g wzwyż, o napędzie hydraulicznym.

Obsługa półautomatycznych i automatycznych wtryskarek jest trudna i wymaga dużego doświadczenia.

Tablica I-2

Charakterystyka półautomatycznej wtryskarki 30-gramowej

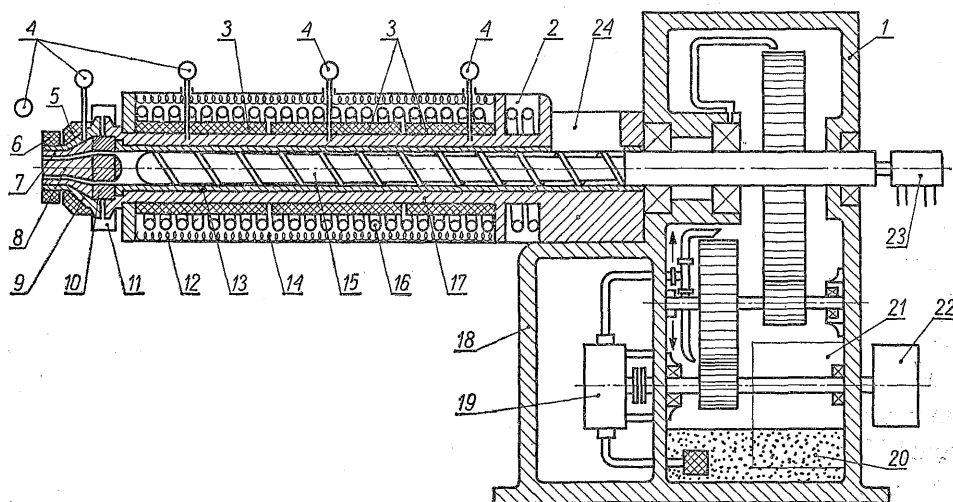
Wielkość wtrysku, g	30
Średnica tłoka, mm	40
Maksymalne ciśnienie wtrysku, kg/cm^2	1100
Maksymalna rzutowa powierzchnia wtrysku, cm^2	140
Wydajność cylindra grzejnego, kg/godz	7,5
Skok tłoka wtryskowego, mm	140
Maksymalne otwarcie formy, mm	380
Minimalne otwarcie formy, mm	220
Maksymalna wysokość wbudowanej formy, mm	160
Minimalna wysokość wbudowanej formy, mm	70
Moc ogrzewania cylindra wtryskowego, W	1400
Moc silnika elektrycznego, kW	5,5
Obroty silnika elektrycznego, obr/min	1420
Ciężar netto maszyny, kg	1800

Literatura

1. Bojarski J.: Wtryskarki, PWT. Warszawa 1960.
2. Lewin A. N., Biezhodarnyj N. F.: Urządzenia produkcyjne zakładów przetwórstwa tworzyw sztucznych, PWT. Warszawa 1956, str. 190.

Wytłaczarki

Metodą wytłaczania z tworzyw termoplastycznych lub rzadziej termoutwardzalnych formuje się pręty, rury i różnego rodzaju profile.



Rys. I-23. Schemat wytłaczarki jednoślismakowej

Schemat laboratoryjnej wyłaczarki jednoślimakowej przedstawiono na rys. I-23.

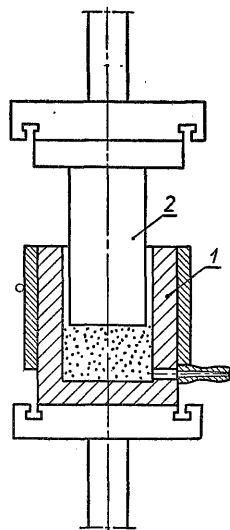
Wyłaczarka składa się z silnika elektrycznego, skrzyni przekładniowej 1 (redukcja i regulacja ilości obrotów silnika), korpusu 17 ze ślimakiem 15 i urządzeniem grzejnym 3 oraz głowicy 5 z elementem formującym 7 (ustnik, torpeda). Tworzywo wprowadza się w sposób ciągły lub porcjami przez otwór wysypowy. Ślimak przesuwa materiał przez gorącą komorę korpusu, gdzie zostaje on nagrany powyżej temperatury mięknięcia. Komora ma kształt stożkowy, wskutek czego plastyczne tworzywo zostaje sprężone i pod ciśnieniem 200—500 kG/cm² wytłoczone przez dyszę. Uformowany w ten sposób ciągły profil chłodzi się następnie wodą lub powietrzem. Poniżej zestawiono charakterystyczne dane dla wyłaczarki laboratoryjnej o wydajności ok. 3 kg/godz.

Charakterystyka wyłaczarki laboratoryjnej

średnica ślimaka	30 mm
rodzaj ślimaka:	stały skok, zmienna
	średnica rdzenia
długość ślimaka	360 mm
obr/min	20/70
moc grzejnika	1100 W (3 segmenty)
moc silnika	2 KM
ciężar	150 kg
chłodzenie ślimaka	wodą.

Pręty i proste profile o małych przekrojach w kilkumetrowych odcinkach można formować na prasie hydraulicznej stosując urządzenie pokazane na rys. I-24¹.

Porcje tworzywa termoplastycznego wprowadza się do ogrzewanego grzejnikiem elektrycznym bloku 1, opuszcza tłok 2 i następnie podnosząc stopniowo dolny stolik prasy wytłacza stopiony materiał przez dyszę. Po wyciśnięciu całej ilości tworzywa formę otwiera się opuszczając stolik prasy i wprowadza pod tłok nową porcję tworzywa.



Rys. I-24. Wytłaczanie na prasie

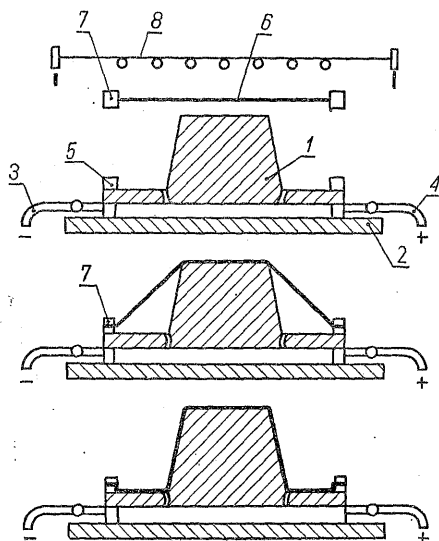
Literatura

1. Lontz J. F., Jaffe J. A., Robb L. E., Happoldt W. B.: Ind. Eng. Chem. **44**, 1807 (1952).

Urządzenia do formowania próżniowego

Metodą formowania próżniowego wykonuje się detale o niezłożonych kształtach z arkuszy tworzyw termoplastycznych.

Schemat urządzenia pokazano na rys. I-25. Forma 1 ustawiona jest na płycie 2, do której doprowadzono przewód ssący 3 (z laboratoryjnej pompy próżniowej, olejowej) oraz przewód tłoczący 4 z małego kompresora. Forma



Rys. I-25. Schemat wytłaczania próżniowego

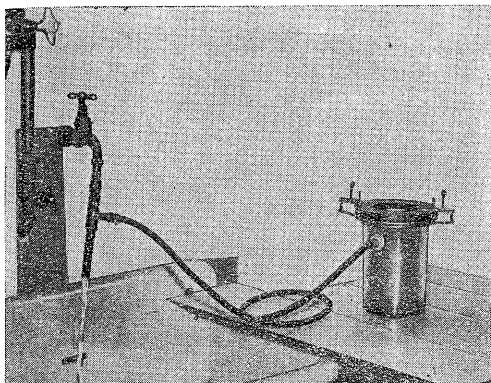
ma na swej powierzchni szereg otworków, a na brzegach uszczelkę gumową 5. Po nakryciu formy arkuszem tworzywa 6 (grub. 0,08—5 mm) i uszczelnieniu brzegów przez dociśnięcie ramki 7 nad arkusz nasuwa się wózek z grzejnikami 8 (spirale grzejne lub napromienniki podczerwieni), nagrzewa tworzywo do temperatury mięknięcia i po odsunięciu wózka włącza próżnię.

Arkusz ciśnieniem atmosferycznym zostaje dociśnięty do powierzchni formy i przyjmuje jej kształt. Gotową kształtkę po ochłodzeniu wyrzuca się z formy ciśnieniem powietrza.

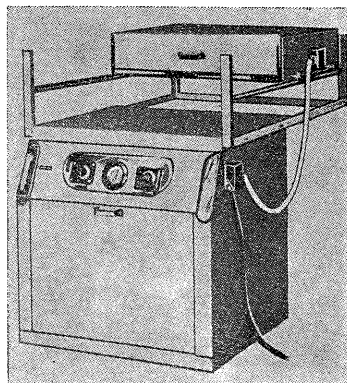
Zestaw do formowania próżniowego w skali laboratoryjnej przedstawiony jest na rys. I-26. Składa się on ze zbiornika (naczynie szklane) ze szlifowanym brzegiem. Można z powodzeniem wykorzystać do tego celu eksykator próżniowy.

Pierścień drewniany przytrzymywany uchwytyami sprężynowymi przy-ciska folię do szlifowanego brzegu. Naczynie szklane poprzez tubus połączone jest z pompą próżniową mimośrodową lub wodną.

Na rys. I-27 pokazane jest laboratoryjne urządzenie do formowania próżniowego o powierzchni stolika 630×500 mm. W dolnej części aparatury umieszczona jest pompa próżniowa i kompresor. Grzejniki o mocy 2—4 kW można włączać grupowo, co umożliwia dopasowanie warunków formowania zależnie od grubości arkusza.



Rys. I-26. Zestaw do formowania próżniowego w skali laboratoryjnej



Rys. I-27. Laboratoryjne urządzenie do formowania próżniowego

Literatura

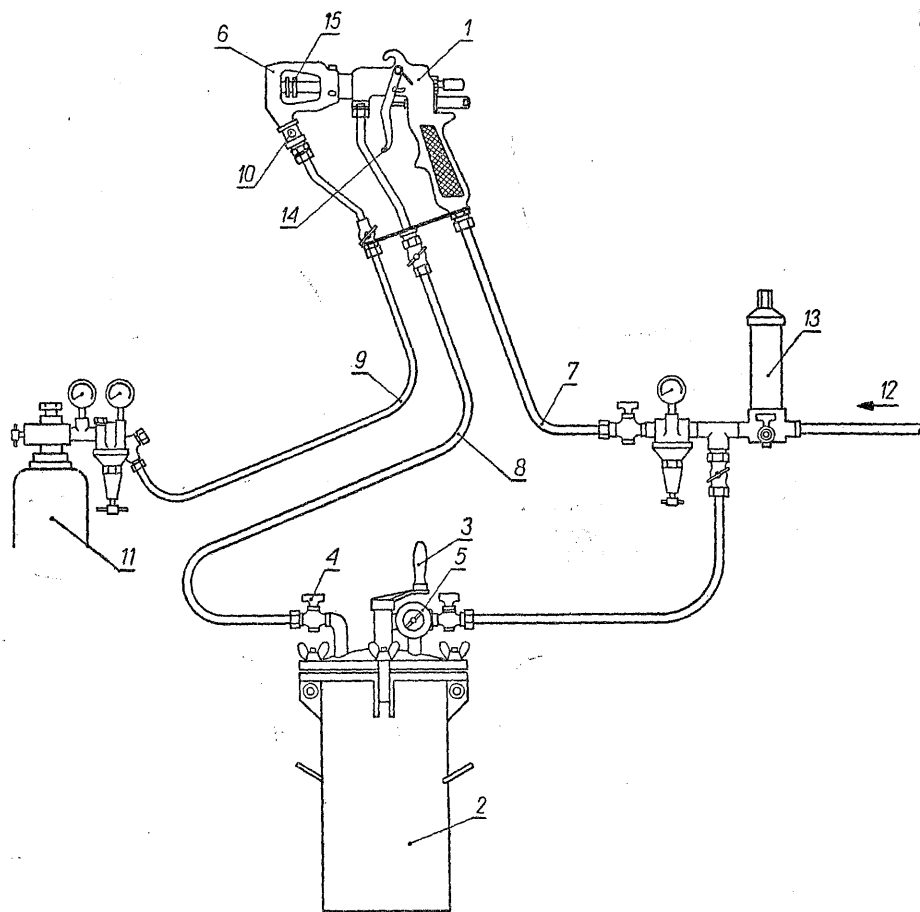
1. Schrader W.: Przeróbka i spawanie tworzyw sztucznych (tłum. z niem.), PWT. Warszawa 1958.

Natryskiwanie płomieniowe tworzyw sztucznych

Natryskiwaniem płomieniowym nazywamy proces, w którym tworzywo sztuczne, występujące w temperaturze pokojowej jako ciało stałe sproszkowane lub pasta, zostaje ogrzane do stanu częściowego uplastycznienia i następnie rozpylone za pomocą sprężonego powietrza. Cząstki padają na uprzednio przygotowane podłoże (zwykle metale, oczyszczone, schropowane i podgrzane do temperatury topnienia tworzywa powłokowego), na którym tworzy się zwarta jednorodna powłoka.

Płomieniowe natryskiwanie podobne jest do lakierowania pistoletem, z tą różnicą, że tworzywo po wyjściu z dyszy do momentu znalezienia się na podłożu przechodzi przez strefę płomienia gazowego. W tym czasie następuje miękniecie tworzywa lub żelowanie i po ostygnięciu uzyskuje się powłokę.

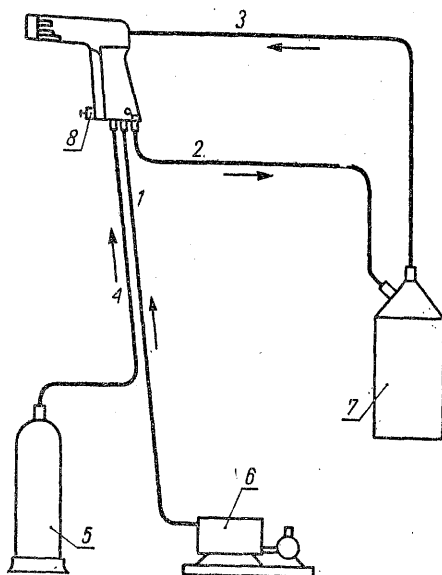
Urządzenie WSI do płomieniowego natryskiwania pastą z polichlorku winylu przedstawiono na rys. I-28. Składa się ono z pistoletu, zasobnika pasty, źródła sprężonego powietrza, źródła gazu palnego (acetylen) węży ciśnieniowych.



Rys. I-28. Urządzenie typu WSI do płomieniowego natryskiwania pastą z polichlorku winylu: 1 — pistolet, 2 — zasobnik pasty, 3 — mieszadło, 4 — kurki do przyłączania pistoletów, 5 — zawór redukcyjny, 6 — palnik pierścieniowy, 7 — przewód doprowadzający sprężone powietrze, 8 — przewód doprowadzający pastę do pistoletu, 9 — przewód doprowadzający gaz palny, 10 — iniektor, 11 — butla stalowa z gazem, 12 — wlot sprężonego powietrza, 13 — filtr olejowy do powietrza, 14 — dźwignia, 15 — dysza

Urządzenie do płomieniowego natryskiwania proszku z polichlorku winylu pokazano na rys. I-29. Składa się ono z pistoletu, zasobnika proszku 7, źródła sprężonego powietrza 6, źródła gazu palnego 5 oraz węży ciśnieniowych.

Rys. I-29. Schemat aparatury do natryskiwania płomieniowego tworzywa: 1 — przewód doprowadzający powietrze, 2 — przewód łączący pistolet ze zbiornikiem proszku, 3 — przewód zawiesziny proszku, 4 — przewód doprowadzający gaz do pistoletu, 5 — butla z gazem, 6 — sprężarka powietrza, 7 — zbiornik ze sproszkowanym tworzywem, 8 — zawór do regulowania ciśnienia gazu palnego



Literatura

1. Kowalski Z.: Nowe metody wytwarzania powłok z tworzyw sztucznych, Nowa technika, PWT. Warszawa, zeszyt 28, 1960.
2. Gajewski A.: Tworzywa 3, 45 (1958).
3. Praca zbiorowa: Co i jak produkować z tworzyw sztucznych, PWT. Warszawa 1959, str. 353—359.

Urządzenie do przedzenia włókien ze stopów i roztworów

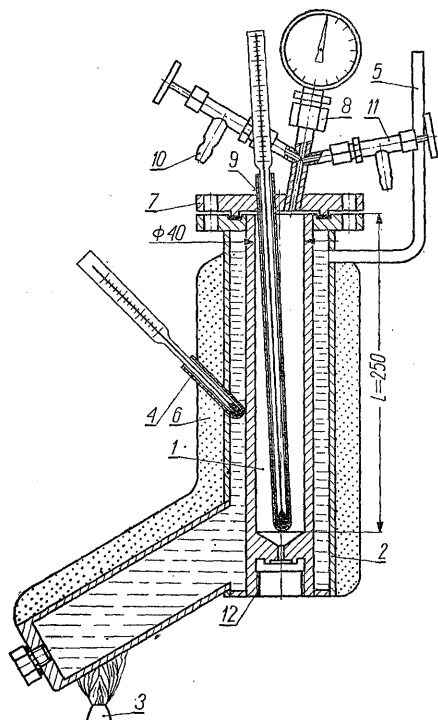
(opracował A. Ziabicki)

Aparatura do przedzenia włókien składa się z ogrzewanego kociołka (rys. I-30), w którym stapia się polimery formowane metodą stopową, zestawu do przedzenia włókien ze stopu (rys. I-32) oraz zestawu do przedzenia włókien z roztworów „na mokro” (rys. I-31).

Kociołek (rys. I-30) może być również używany jako zasobnik dla roztworu przędzalniczego i jako autoklaw do przeprowadzania polikondensacji i otrzymywania stopów przędzalniczych poliestrów lub poliamidów bezpośrednio z monomerów.

Kociołek (rys. I-30) wykonany jest ze stali kwasoodpornej i obliczony na ciśnienie robocze 10 atn. Zasobnik 1 kociołka ma pojemność całkowitą: 300 cm³, pojemność roboczą: 150—200 cm³. Kociołek zaopatrzony jest w płaszcz grzejny 2 wypełniony cieczą wysokowrzącą (do temp. 130° uży-

wana jest gliceryna, powyżej temp. 130° wysokowrzące oleje mineralne lub olej silikonowy). ogrzewany w specjalnym występie palnikiem gazowym 3. Występ ten można również ogrzewać elektrycznie za pomocą



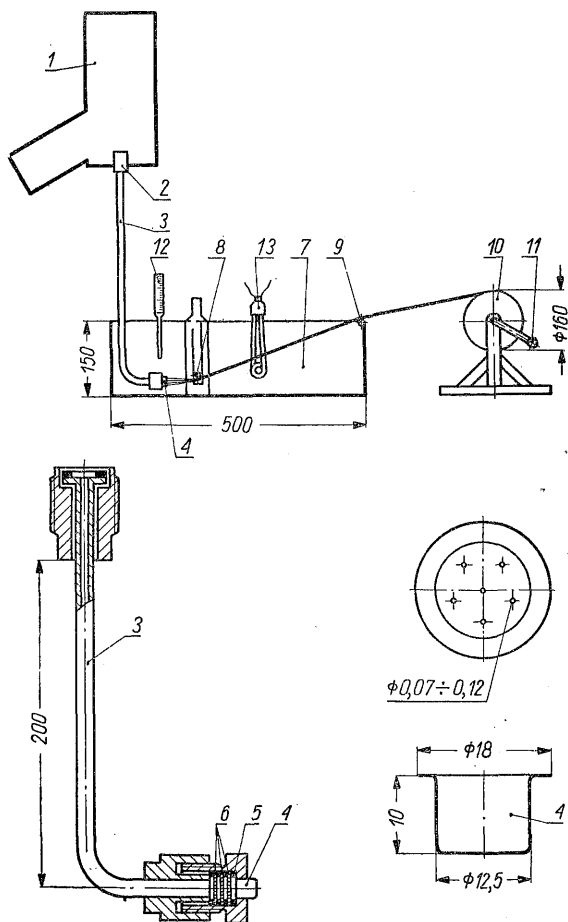
Rys. I-30. Kociołek do formowania włókien metodą stopową (zasobnik dla roztworu) przedzalniczego: 1 — zasobnik, 2 — płaszcz grzewczy, 3 — palnik gazowy, 4 — osłona termometru, 5 — rurka odpowietrzająca, 6 — izolacja azbestowa, 7 — pokrywa, 8 — manometr, 9 — osłona termometru, 10, 11 — zawory iglicowe, 12 — gniazdo filiiery

nawiniętej spirali oporowej. Płaszcz ma wbudowaną rurkę na termometr 4 oraz rurkę odpowietrzającą 5. Cały płaszcz z wyjątkiem występu ogrzewanego palnikiem pokryty jest izolacją azbestową 6. Pokrywa 7 przykręcana do kołnierza kociołka sześcioma śrubami i uszczelniona przy pomocy klingerytu lub ołowiu zaopatrzona jest w wbudowaną końcówkę z manometrem 8 i dwa króćce zaopatrzone w zawory iglicowe 10, 11 oraz w rurkę na termometr 9, sięgającą do dna kociołka. Dla ułatwienia uszczelnienia pokrywy, posiada ona pierścieniowe rowki na powierzchni stykającej się z kołnierzem kociołka. Takie same rowki wytoczone są na kołnierzu. Dno kociołka zaopatrzone jest w otwór o $\varnothing 3$ mm oraz w gwintowane gniazdo 12, do którego wkręca się przedłużacz lub wkręt z filierą.

Zestaw do przedzenia włókien z roztworów „na mokro” (rys. I-31) składa się z kociołka 1 (p. rys. I-30), przedłużacza 3 z filierą kapelusikową 4, wanny na kąpiel wytrącającą 7 oraz bębna odbierającego 10. Przedłużacz 3 jest wykonany z rurki miedzianej $\varnothing 10$ mm i zaopatrzony

z jednej strony w gwintowaną końcówkę wkręcaną do gniazda kociołka 2, z drugiej zaś w oprawę filierę.

Filiera wykonana jest z blachy odpornej na korozję w stosowanej kąpieli wytrącającej. Posiada ona kilka lub kilkanaście precyzyjnie wy-



Rys. I-31. Zestaw do przędzenia włókna z roztworów

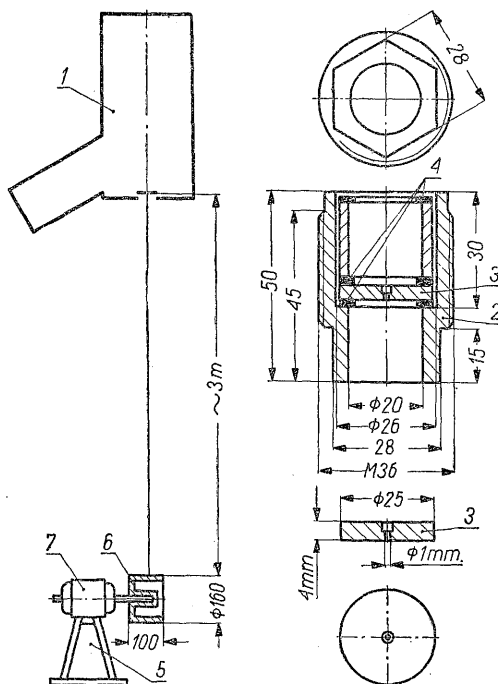
konanych otworków o średnicy 0,07—0,12 mm. Z uwagi na trudność wykonania takich filier w nieprzystosowanym do tego celu warsztacie, najdogodniej jest korzystać z gotowych filier stosowanych przez przemysł włókien wiskozowych.

Filiera 4 uszczelniona jest w oprawie uszczelką ołowianą 5 i zabezpieczona przed zanieczyszczeniem kilku warstwami płótna filtracyjnego 6. Wanna na kąpiel wytrącającą 7 wykonana jest z blachy kwasoodpornej grub. 2 mm, w kształcie prostopadłościanu o wymiarach $500 \times 100 \times$

× 150 mm. Zaopatrzona jest ona w wysuwaną ramkę z pręcika szklanego $\varnothing 5$ mm 8, która spełnia rolę zbieracza wiązki włókienek wychodzących z filiiery, oraz w pręcik szklany prowadzący włókno u wylotu z wanny 9. Wanna ogrzewana jest grzałką elektryczną (nurnikową) 13 o mocy 250—600 W, a temperatura kąpieli kontrolowana termometrem 12. Ogrzewanie kąpieli, a równocześnie jej obieg można uzyskać również przez podłączenie do wanny ultratermostatu Hoepplera lub Wobsera. Do odbierania uformowanego w kąpieli włókna służy bęben 10 o $\varnothing 160$ mm i szerokości 100 mm, wykonany z blachy aluminiowej, ułożyskowany na podstawie i zaopatrzony w korbę 11. Bęben może być również napędzany z silniczka przez przekładnię pasową.

Zestaw do przędzenia włókien ze stopionego polimeru (rys. I-32) składa się z kociołka 1 opisanego powyżej (p. rys. I-30), wkrętu 2 z płaską filierą 3 oraz elektrycznej odbieralnicy 5.

Na rysunku I-32 pokazano w większej podziałce wkręt 2 oraz samą filierę 3. Wkręt wykonany jest ze stali konstrukcyjnej, filiera ze stali



Rys. I-32. Zestaw do przędzenia włókien ze stopionego polimeru

chromoniklowej odpornej na zmiany temperatury i utlenienie. Filiera posiada 1 lub kilka otworków o średnicy 0,3—1,0 mm. We wkręcie 2 filiera jest uszczelniona dwustronnie pierścieniami aluminiowymi 4. Taką samą uszczelkę umieszcza się w gnieździe kociołka (p. 12 na rys. I-30).

Odbieralnicę stanowi bęben 5 aluminiowy o średnicy 160 mm i szerokości 100 mm zamontowany bezpośrednio na wale silnika kolektorowego o mocy 100—150 W 7. Bęben 5 musi być dokładnie wyważony. Regulację prędkości odbioru włókna (przez zmianę liczby obrotów silnika) uzyskuje się przez zasilanie silnika napięciem zmienianym za pomocą opornicy lub autotransformatora. Zakres obrotów silnika wynosi 200—1000 obr/min, co odpowiada prędkości odbioru 100—500 m/min.

Odbieralnicę 5 zamontowuje się 2—3 m poniżej kociołka 1. Przy formowaniu bardzo grubych włókien i żyłek wypływający z filii strumień stopionego polimeru odbiera się bez udziału odbieralnicy, przy swobodnym spadku grawitacyjnym.

Grubość przędzonego włókna reguluje się ilością płynu przędzalniczego, przetłaczaną przez filierę, oraz prędkością odbioru włókna. Przy przędzeniu włókna ze stopionego polimeru grubość włókna (titr w deniers) oblicza się wg wzoru:

$$Td = \frac{9000 \cdot G}{W}$$

gdzie:

Td — grubość włókna (titr-deniers, ciężar w gramach włókna o długości 9000 m),

G — ilość płynu przędzalniczego przetłaczana przez filierę, g/min,

W — prędkość odbioru włókna, m/min.

Przy przędzeniu włókien z roztworów „na mokro” grubość włókna oblicza się wg wzoru:

$$Td = \frac{9000 \cdot G \cdot c_1}{W} \cdot \frac{100}{100 - c_2}$$

gdzie:

Td — grubość włókna (titr-deniers),

G — ilość roztworu przędzalniczego przetłaczana przez filierę, g/min,

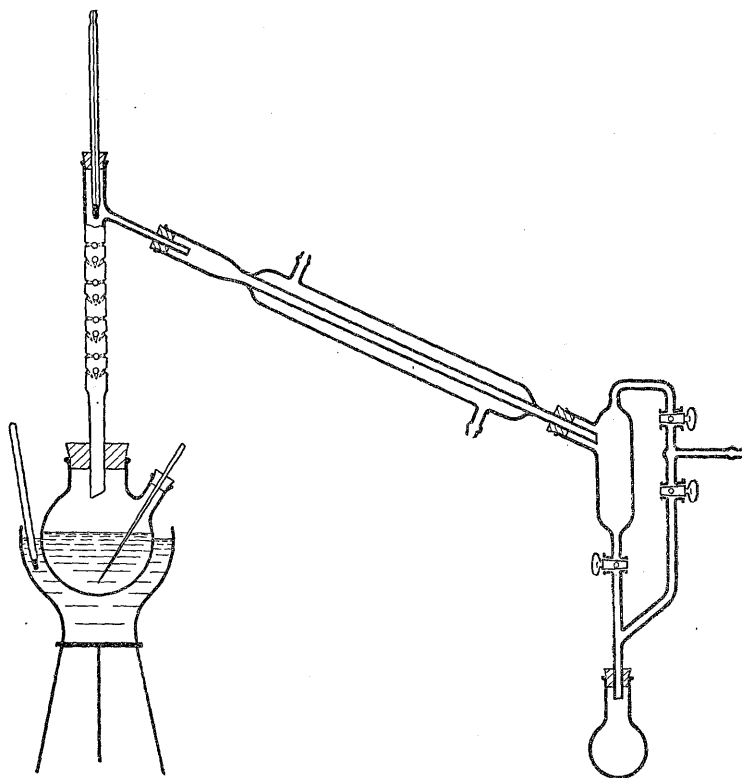
c_1 — stężenie polimeru w roztworze przędzalniczym, % wag.,

W — prędkość odbioru włókna, m/min,

c_2 — stężenie pozostałego rozpuszczalnika i innych substancji we włóknie wychodzącym z kąpieli, % wag.

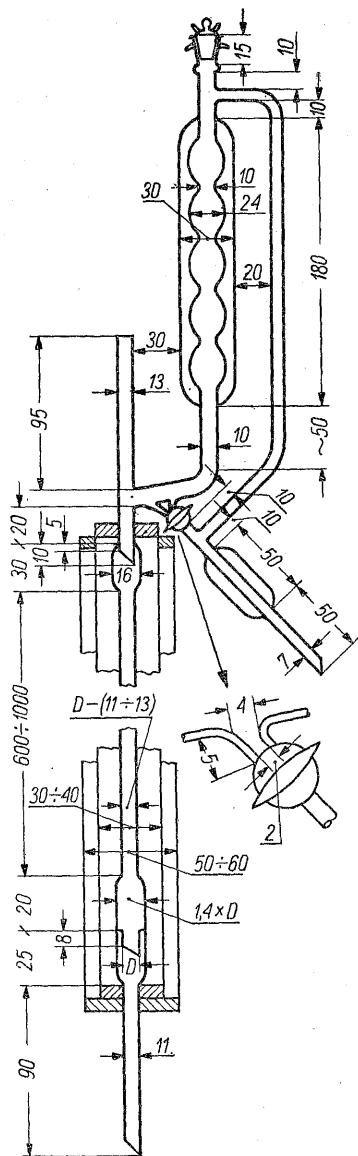
IB. PRZYGOTOWANIE SUROWCÓW DO SYNTEZ

Przy otrzymywaniu tworzyw sztucznych stosowane są zazwyczaj preparaty techniczne; czystych związków używa się w wyjątkowych przypadkach, w niektórych pracach badawczych i przy syntezie małych ilości specjalnych preparatów. Ze względu na znaczny wpływ, jaki wielokrotnie wywierają nawet małe ilości zanieczyszczeń na przebieg reakcji kondensacji lub polimeryzacji, szereg technicznych surowców ma stosunkowo wysoki stopień czystości. Preparaty te mogą jednak zawierać niewielkie ilości celowo dodawanych substancji inhibitujących lub stabilizujących (np. w monomerach winylowych) lub też związków tworzących się w czasie

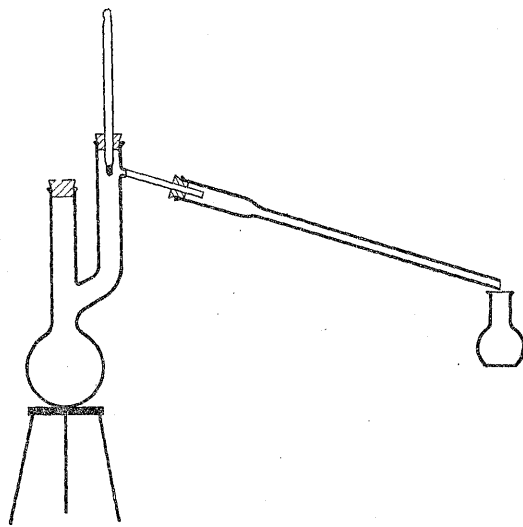


Rys. I-33. Zestaw do destylacji frakcyjnej z nasadką Vigreux

magazynowania (np. produktów utlenienia w fenolach, aminach, aldehydach), produktów polimeryzacji (w monomerach winylowych, formalinie) lub produktów rozkładu (w nadtlenkach, azozwiązkach). Zanieczyszczenia te muszą być przed użyciem preparatu usunięte, przy czym najczęściej stosuje się w tym celu destylację, ekstrakcję lub krystalizację. Inne metody usuwania zanieczyszczeń jak adsorpcja, chromatografia, wymrażanie itp. stosowane są w wyjątkowych przypadkach.



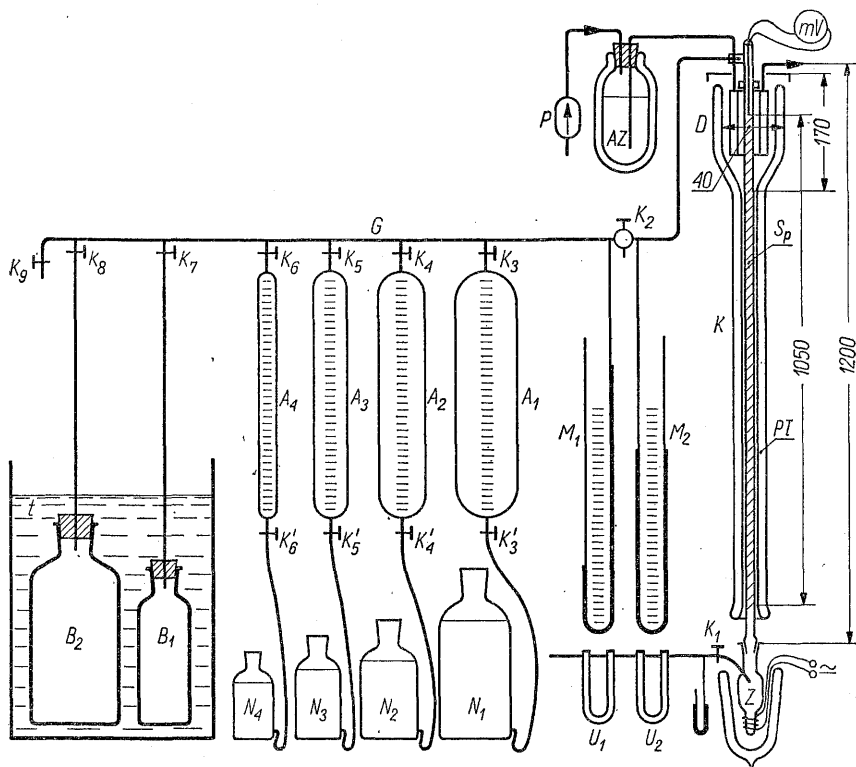
Rys. I-34. Zestaw do destylacji frakcyjnej (18—20 pólk teoretycznych)



Rys. I-35. Zestaw do destylacji z chłodnicą powietrzną

Destylację monomerów ciekłych w temperaturze pokojowej przeprowadza się w zestawach do destylacji pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem, pokazanych na rys. I-33. Pojemność kolby destylacyjnej w zestawie laboratoryjnym wynosi ok. 500 ml, długość nasadki rektyfikacyjnej, np. Vigreux lub Widmera ok. 50–60 cm. Zdolność rozdzielcza takiego zestawu jest niewielka (ok. 5 pólk teoretycznych), nadaje się on jednak do uwalniania od inhibitora takich monomerów jak octan winylu, styren, metakrylan metylu itp. W zestawach destylacyjnych tego typu nie wolno stosować korków gumowych, gdyż zawierają one wolną siarkę, która jest inhibitorem przy polimeryzacji.

Aparaturę destylacyjną o sprawności ok. 18–20 pólk teoretycznych (rys. I-34) stosuje się do oczyszczania monomerów o temp. wrzenia w granicach 60–180° (lub pod zmniejszonym ciśnieniem). Kolumna rektyfikacyjna dług. 75 cm znajduje się w płaszczu z dwóch rur szklanych i jest ogrzewana elektrycznie dla utrzymania adiabatycznych warunków rektyfikacji. Wypełnienie kolumny stanowią spiralki o średnicy 2 mm, zwijane z przecika szklanego grub. 0,5 mm (2–4 zwojów).



Rys. I-36. Zestaw do destylacji niskotemperaturowej

Destylację wyżej wrzących cieczy (np. fenoli) prowadzi się w aparaturze z chłodnicą powietrzną (rys. I-35). Jeśli destylowany preparat łatwo krzepnie, należy stosować chłodnicę o nieco większej średnicy (przekrój wewnętrzny 8—10 mm) i ostrożnie ogrzewać ją promiennikiem podczerwieni.

Monomery o niskiej temperaturze wrzenia (chlorek winylu -12° lub butadien $-4,5^{\circ}$) można oczyścić przez destylację przy użyciu zmodyfikowanego zestawu do analitycznej destylacji niskotemperaturowej wg Podbielniaka (rys. I-36). Zamiast małej kolby destylacyjnej do aparatury podłącza się kolbę poj. ok. 500 ml, umieszczoną w odpowiednim naczyniu Dewara. Kolbę destylacyjną chłodzi się w mieszaninie alkoholu etylowego ze stałym dwutlenkiem węgla. Głowicę kolumny chłodzi się strumieniem dwutlenku węgla z butli stalowej. Przy średnicy kolumny rektyfikacyjnej ok. 4 mm można otrzymać ok. 250—300 ml destylatu na godzinę. Spiralne wypełnienie kolumny najlepiej wykonać z drutu grub. 2 mm z nowego srebra.

W przypadku konieczności przedestylowania większej ilości cieczy pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem stosuje się aparaturę metalową. Do tego celu nadaje się opisany na str. 16 reaktor do kondensacji (poj. 10—250 l). Przy stosowaniu aparatury metalowej należy każdorazowo sprawdzić czy destylowana ciecz nie wywołuje korozji.

Literatura

1. Rozengart M. I.: *Tiechnika laboratornoj pieregonki i riektifikacji*, Goschimizdat. Moskwa (1951).
2. Waszak St., Wacławik J.: *Analiza gazów*, PWT. Warszawa 1956, str. 87.

IC. MAGAZYNOWANIE SUROWCÓW

Przy magazynowaniu preparatów stosowanych do otrzymywania tworzyw sztucznych jak również półproduktów dla przetwórstwa tworzyw należy zwrócić uwagę na specyficzne własności niektórych materiałów.

Gazy

W pracowni tworzyw sztucznych stosowane są następujące substancje gazowe przechowywane w butlach stalowych pod ciśnieniem: azot, dwutlenek węgla, chlor, chlorek winylu, butadien, tlenek etylenu.

Przechowywanie skroplonych lub sprężonych gazów w butlach stalowych wymaga zachowania przepisów odnoszących się do naczyń ciśnieniowych. Butle powinny być ustawione w odpowiednich stojakach, uniemożliwiających przewrócenie się butli i ułatwiających ich transport. Na butlach należy umieścić wyraźne oznaczenia wskazujące na zawartość naczynia. Szczególną uwagę zwrócić trzeba na to, aby butle z monomerami nie były wystawione na bezpośrednie działanie słońca, nie stawiać ich w żadnym wypadku w pobliżu kaloryferów, grzejników itp.; zainicjowanie egzotermicznej reakcji polimeryzacji w butli prowadzi nieuchronnie do tragicznego zazwyczaj w skutkach rozerwania butli. Jeśli magazyn mieści się np. w szopie, gdzie w miesiącach letnich temperatura przekracza 30°, butle z monomerami należy przenieść do innych, chłodniejszych, pomieszczeń (piwnica). Pobieranie gazów bezpośrednio przez zawór butli jest niedopuszczalne. Do tego celu służą szczelne i dobrze dopasowane zawory redukcyjne szpilkowe lub membranowe; jako materiał na uszczelki najlepiej nadaje się fibra lub skóra, z których wycina się krążki odpowiednich wymiarów. Należy pamiętać, że monomery gazowe są palne, a więc przy wszelkich pracach z nimi niedopuszczalne jest posługiwanie się otwartym płomieniem.

Ciecze

Małe ilości cieczy przechowuje się w butelkach z korkami szklanymi, większe w balonach szklanych (20—60 l), wstawionych w kosze wiklinowe, lub w blaszankach z blachy żelaznej cynkowanej lub beczkach, jeśli preparat nie powoduje korozji.

Szczególłą uwagę należy zwrócić na warunki magazynowania formaliny, ciekłych monomerów oraz perhydrolu. Wodne roztwory formaldehydu ulegają samorzutnej polimeryzacji w temperaturze niższej niż 5—8°. Formalinę należy więc przechowywać w ciepłych pomieszczeniach, w których temperatura nie spada w ciągu doby poniżej 12—14°. Szczególnie łatwo polimeryzuje tzw. formalina letnia o małej zawartości metanolu. W przypadku konieczności magazynowania takiej formaliny w miesiącach zimowych należy dodać do niej ok. 5—7% metanolu.

Monomery winylowe jak styren, octan winylu, akrylany, metakrylany oraz inne związki posiadające wiązanie nienasycone mogą być przechowywane przez dłuższy okres czasu tylko po dodaniu odpowiedniego inhibitora (hydrochinon, p-III-rz.-butylopirokatechina i inne). Preparaty, które pozabawiono inhibitora przez destylację lub ekstrakcję, można przechować bez większych zmian w ciągu kilku lub kilkunastu dni w lodówce (0°). Ze względu na to, że większość monomerów jest palna, a ponadto wrażliwa na działanie światła, większe ilości tych preparatów (5—50 l) przechowuje się zazwyczaj w blaszankach zaopatrzonych w szczelne zakrętki. Większość monomerów nie wykazuje korodującego działania na metale. Temperatura pomieszczeń, w których przechowywane są monomery inhibitorowane nie powinna przekraczać 15°.

Perhydrol (30-proc. nadtlenek wodoru) stabilizowany jest niewielkimi ilościami kwasu fosforowego i dostarczany zwykle w butelkach parafinowych lub w szklanych parafinowanych. Mimo tych środków ostrożności preparaty przechowywane nawet w chłodnych i ciemnych pomieszczeniach ulegają rozkładowi. Z tego względu nie należy magazynować perhydrolu w ilościach większych niż to odpowiada miesięcznemu lub co najwyżej dwumiesięcznemu zużyciu.

Ciała stałe

Małe ilości surowców stałych przechowuje się w słoikach z doszlifowanymi korkami szklanymi; większe w słojach szklanych (zamkniętych korkami szklanymi, folią polietylenową lub z polichlorku winylu), w puszkach i bańkach z blachy żelaznej cynkowej lub cynowanej oraz beczkach drewnianych lub żelaznych.

Krystaliczny fenol i jego stężone roztwory wywołują bolesne i trudno gojące się oparzenia skóry — przy przepakowywaniu, odważaniu i rozdrabnianiu tego preparatu należy zachować daleko idącą ostrożność (okulary ochronne, rękawice gumowe). Dawkowanie fenolu można znacznie ułatwić przez upłynnienie go niewielkim 6—8 proc. dodatkiem wody; wodę dodaje się do stopionego uprzednio w temp. ok. 40° fenolu, po ochłodzeniu mieszanina pozostaje ciekła. Przy odważaniu takiego ciekłego fenolu uwzględnia się procentową zawartość wody.

Mocznik jest higroskopijny i ulega pod wpływem kwaśnych oparów rozkładowi, należy go więc przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach.

Ślady wilgoci zarówno w tworzywach termoreaktywnych (fenolowych, mocznikowych, melaminowych), jak i tworzywach termoplastycznych (w polistyrenie, polioctanie winylu itp.) są szkodliwe i utrudniają przetwórstwo tych preparatów, co zmusza do ich suszenia przed dalszą przeróbką. Z tego względu niedopuszczalne jest przechowywanie tych materiałów w wilgotnych, nie ogrzewanych w zimie pomieszczeniach, w skrzyniach lub nieszczelnych workach. Preparaty te powinny być przechowywane w metalowych bańkach lub beczkach zaopatrzonych w szczelne zamknięcia. Tłoczywa fenolowe, mocznikowe i melaminowe z biegiem czasu na skutek zachodzących reakcji ulegają procesowi starzenia. Zapas takich tłoczyw nie powinien przekraczać półrocznego zużycia.

Szczególną uwagę należy zwrócić na warunki magazynowania rodnikowych inicjatorów polimeryzacji (nadtlenki, nadsiarczany, azozwiązki). Preparaty te są nietrwałe, niektóre z nich rozkładają się po zainicjowaniu w sposób wybuchowy. W związku z tym należy je przechowywać w niewielkich ilościach (poniżej 0,5 kg w jednym opakowaniu) w chłodzie, chroniąc od dostępu światła, najlepiej w słoikach z ciemnego szkła, zamkniętych zwykłymi korkami. Nie poleca się słoików z korkami szlifowanymi ze względu na możliwość zatarcia i eksplozji przy otwieraniu.

Wszystkie związki, o których wiadomo, że ulegają łatwo zmianom i rozkładowi podczas przechowywania, należy koniecznie przed użyciem zanalizować.

ID. WYKAZ WYPOSAŻENIA OGÓLNEGO

Do prac z zakresu syntezy związków wielkocząsteczkowych w skali laboratoryjnej stosowany jest sprzęt stanowiący normalne wyposażenie pracowni preparatyki związków organicznych.

Poniżej podano wykaz wyposażenia w szkło i przyrządy laboratoryjne dla jednego pracownika w laboratorium oraz wykaz wyposażenia wspólnego dla 3—6 osobowej grupy pracującej na jednej sali.

Wyposażenie podstawowe dla 1 osoby (indywidualne)

zlewki 100 ml, 400 ml, 800 ml, 1000 ml po 1 szt.
kolbki stożkowe 100 ml, 250 ml, 500 ml po 2 szt.
kolby kuliste 100 ml, 250 ml, 500 ml po 1 szt.
kolby destylacyjne 100 ml, 250 ml, 500 ml po 1 szt.
kolby ssawkowe 300 i 500 ml po 1 szt.
probówki 14 × 150 mm 10 szt.
szkiełka zegarkowe ϕ 50, 80 i 100 mm po 1 szt.
cylindry miarowe 20, 100, 250, 500 ml po 1 szt.
lejki rozdzielcze 300 ml, 500 ml po 1 szt.
lejki ϕ 30, 60 i 100 mm po 1 szt.
naczynka wagowe ϕ 35 mm 3 szt.
paleczki szklane ϕ 7—8 mm dług. 200 mm 3 szt.
parowniczkę porcelanową ϕ 80 i 200 mm po 1 szt.
lejki sitowe porcelanowe ϕ 100 mm i ϕ 160 mm po 1 szt.
termometry; zakres $-20 + 150^{\circ}$ 2 szt.
zakres $0 + 350^{\circ}$ bagietkowe, 2 szt.
palniki gazowe 2 szt.
trójnogi 2 szt.
siatki azbestowe 2 szt.
taca z blachy nierdzewnej 100 × 200 mm 2 szt.

Wyposażenie wspólne dla 3—6 osób

komplet narzędzi:

śrubokręty (mały i średni) po 1 szt.
pilnik trójkątny (gładzik) 1 szt.
pilnik okrągły ϕ 6—10 mm (zdzierak) 1 szt.
młotek 100 g 1 szt.
kombinerki 1 szt.
pinceta 1 szt.
komplet borów do korków 1 szt.
ściskacz do korków 1 szt.
nożyczki 1 szt.
szczypce do tygli 1 szt.
nóż 1 szt.

waga techniczna — nośność 250—500 g z kompletem odważników
waga analityczna z kompletem odważników
statywy laboratoryjne z kompletem łąp i łączników 10 szt.
silniczki do napędu mieszadeł z regulacją obrotów (200—500 obr/min) 2 szt.
płytki elektryczne kryte z przewodem 2 szt.
suszarka z automatyczną regulacją temperatury 1 szt.
łodówka mała
pompa próżniowa olejowa

zestaw do miareczkowania:

roztwory: 0,1n wodorotlenek sodowy
0,5n wodorotlenek sodowy
0,1n kwas solny
0,5n kwas solny
0,1n tiosiarczan sodowy
biurety rezerwowe 2 szt.
pipety 2; 5; 10; 20; 25; 50; ml
komplet wskaźników: uniwersalny
fenoloftaleina
oranż metylowy
czerwień metylowa
błękit bromofenolowy
skrobia

eksykatory zwykłe i próżniowe po 1 szt.
zestaw do azotropowego oznaczania wody
palnik szklarski z dmuchawą
zestaw do kondensacji 2 szt.
zestaw do polimeryzacji perełkowej 2 szt.
zestaw do destylacji zwykłej 2 szt.
zestaw do destylacji próżniowej 2 szt.
zestaw do dystylacji frakcjonowanej 1 szt.
płuczki do gazu 4 szt.
zestaw Kjeldahla-Parnasa do oznaczania azotu wraz z kompletem kolb do spalania
termos z szerokim tubusem lub naczynie Dewara 2 szt.
ultratermostat
wiskozymetr Höplera

opakowania:

słoiki z korkami szlif. 100, 250, 500 1000 ml 50 szt.
słoiki do korków 100, 250, 500 1000 ml 20 szt.
butelki z kork. szlif. 100, 250, 500, 1000 ml 50 szt.
butelki do korków 100, 250, 500, 1000 ml 20 szt.
puszki blaszane cynowane 100, 250, 500 ml 50 szt.
(zapas stale uzupełniany)

korki zwykłe $\varnothing$ 8—100 mm 100 szt.
korki gumowe $\varnothing$ 8—100 mm 100 szt.
węże gumowe do chłodnic i palników gazowych 50 m
przewód elektryczny dwużyłowy, drobny sprzęt elektrotechniczny
manometry rtęciowe skrócone 2 szt.
pistolet do malowania natryskowego

Część druga

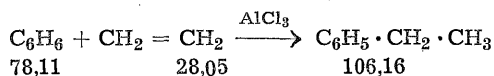
I. SYNTEZA SUROWCÓW

1. Styren

Metoda a. Etylowanie benzenu i odwodornianie etylobenzenu

Opracował J. Lindeman

A. Etylobenzen z benzenu i etylenu ^{1,2}



Odczynniki

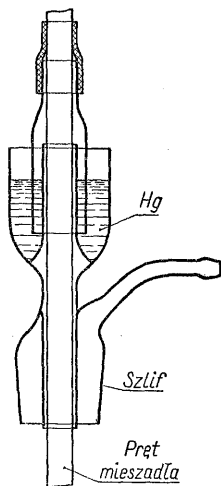
Benzen cz. 356 ml
Chlorek glinowy bezw. 40 g
Etylen z butli
Kwas solny stęż. 10 ml
Siarczan magnezowy bezw.

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami szlif.
500 ml
Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym
(p. rys. II-1)
Chłodnica zwrotna szlif.
Termometr 0—150°
Płytką elektryczną, kryta
Rozdzielacz 500 ml
Zestaw do destylacji próżniowej z deflegmatorem Vigreux 50 cm
Gazomierz laboratoryjny
Wieżyczka do suszenia gazów z chlorkiem wapniowym
Pompa próżniowa olejowa

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w szybkoobrotowe mieszadło propelerowe lub turbinowe (1) z uszczelnieniem rtęciowym (rys. II-1), chłodnicę zwrotną, termometr oraz rurkę doprowadzającą gaz (o średnicy nie mniejszej niż 8—10 mm) umieszcza się 356 ml (312 g 4 mole) benzenu oraz 40 g (0,3 mola) bezw. chlorku glinowego (2). Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej ogrzewanej krytą płytką elektryczną.

Po ogrzaniu mieszaniny do temp. ok. 80° uruchamia się mieszadło i przez rurkę doprowadza do kolby strumień etylenu (3). W ciągu 8 godz wprowadza się ok. 240 l (10 moli) etylenu.



Rys. II-1. Uszczelnienie rękawicowe z rurką odprowadzającą nie prze-reagowane gazy

Po zatrzymaniu mieszadła i ochłodzeniu zawartość kolby składa się z dwóch warstw: dolnej gęstej, brunatnoczerwonej masy oraz górnej, jasno-żółtej fluoryzującej cieczy. Warstwę górną (ok. 300 g) ostrożnie dekantuje się, przemywa w rozdzielaczu wodą zakwaszoną kwasem solnym, suszy bezw. siarczanem magnezowym i poddaje destylacji frakcyjnej początkowo pod normalnym, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Aparaturę destylacyjną zaopatruje się uprzednio w nasadkę rektyfikacyjną Vigreux dług. ok. 50 cm (4).

Frakcja wrząca w temp. $79-81^{\circ}$ zawiera niezmieniony benzen ok. 60 g; następnie zbiera się przedgon wrzący w temp. od 36 do 38°_{20} (ok. 20 g mieszaniny benzenu i etylobenzenu). Właściwa frakcja wrze w temp. $38-45^{\circ}_{20}$ i uzyskuje się jej 180 g.

Frakcja o *tw.* $60-70^{\circ}_{20}$ jest dwuetylobenzenem (ok. 20–30 g mieszaniny izomerów, głównie *meta* i *para*).

Wydajność etylobenzenu w przeliczeniu na benzen, który przereagował wynosi 180 g (ok. 42% wyd. teor.) (5).

U w a g i

1. Szybkość pochłaniania etylenu zależy w znacznej mierze od szybkości mieszania³. Należy dążyć do osiągnięcia możliwie jak największej liczby obr/min.

2. Przed użyciem do syntezy chlorku glinowego należy sprawdzić czy na skutek przechowywania nie stracił on aktywności (zawilgocenie). W tym celu wlewa się do próbki 2 ml toluenu i 1 ml chloroformu, a na ściankę nad cieczą wprowadza ok. 200 mg chlorku glinowego. Przez przechylenie zwilża się toluenem chlorek glinowy. Ciemnoczerwone zabarwienie wskazuje, że preparat jest aktywny.

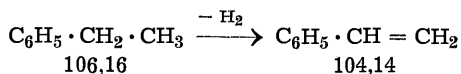
3. Etylen pobiera się z butli stalowej przez zawór redukcyjny. Produkt techniczny jest dostatecznie czysty i nie wymaga dodatkowego oczyszczania. Pomiedzy butlą a kolbą umieszcza się gazomierz dla zmierzenia ilości przepuszczanego etylenu oraz wieżyczkę z chlorkiem wapniowym w celu osuszenia gazu. W przypadku braku sprężonego etylenu można go otrzy-

mać z alkoholu etylowego przez odwodnienie kwasem siarkowym⁵ lub na kontakcie z trójtlenku glinu⁶.

4. Aby zmniejszyć straty podczas destylacji zaleca się chłodzenie odbieralników mieszaniną stałego dwutlenku węgla i chloroformu lub włączenie pomiędzy aparaturę destylacyjną i pompę próżniową kolumny wypełnionej węglem aktywnym. Z węgla aktywnego można zregenerować benzen i etylobenzeny przez przedmuchiwanie gorącą parą wodną i wykroplenie.

5. Ciemnobrunatna warstwa dolna nie traci swych własności katalitycznych i może być ponownie użyta do reakcji.

B. Odwodornienie etylobenzenu^{7, 8}



Odczynniki

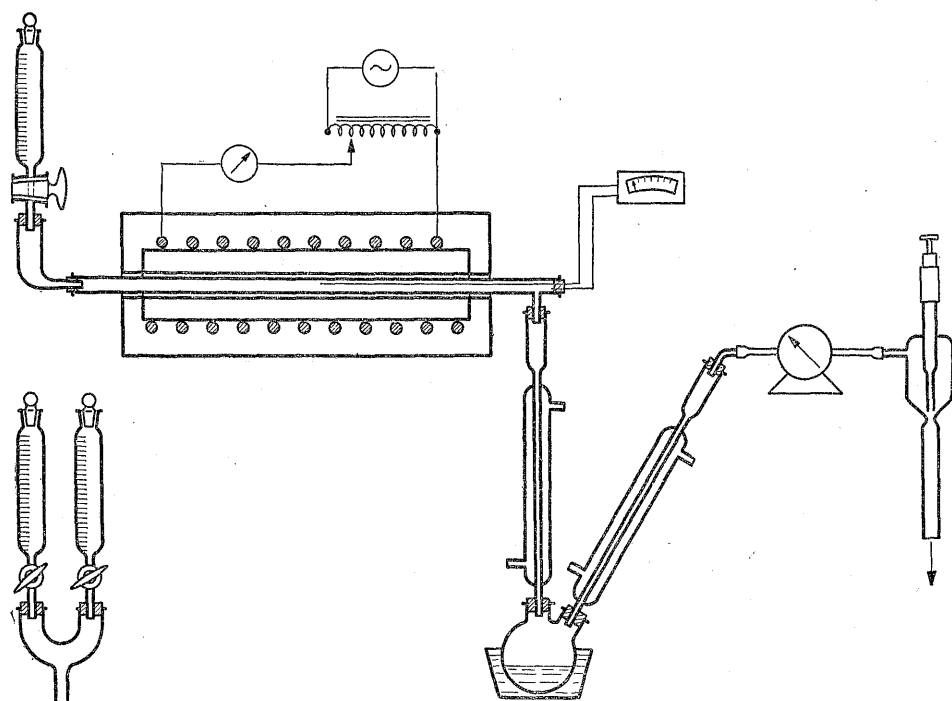
Etylobenzen 120 g
 Siarczan magnezowy bezw. 20 g
 Inhibitor polimeryzacji
 (hydrochinon 10 g lub siarka 5 g albo
 2,4-dwuchloro-6-nitrofenol 2 g)
 Tlenek cynkowy cz. d. a. 82 g
 Siarczan glinowy cz. d. a. 66,6 g
 Tlenek wapniowy cz. d. a. 5 g
 Tlenek magnezowy cz. d. a. 5 g
 Siarczan potasowy cz. d. a. 3 g
 Chromian potasowy cz. d. a. 3 g
 Amoniak cz., nie zawierający węglanów, 20-proc. 50 ml

Aparatura

Piec rurowy (p. rys. II-2)
 Zestaw do destylacji próżniowej 15—20
 pólek teor., poj. kolby ok. 500 ml
 Pehametr z elektrodą szklaną
 Lejek sitowy, porcelanowy
 Taca aluminiowa
 Rozpylacz

Reakcję prowadzi się w aparaturze pokazanej na rys. II-2. Piec rurowy wykonany jest z bloku mosiężnego (1) o średnicy 120 mm i dług. 600 mm. Na bloku nawinięta jest kantrowa taśma grzejna (2,5 × 0,3 mm 11 m dł.) izolowana perełkami ceramicznymi (steatyt). Izolację termiczną stanowi warstwa tektury azbestowej i wata szklana. Obudowa wykonana jest z blachy aluminiowej grub. 1 mm. Wzdłuż bloku wytoczony jest otwór o średn. 30 mm, przez który przeprowadzona jest rura z trudno topliwego szkła lub porcelany o średn. zewn. 25 mm. Rura zakończona jest z jednej strony końcówką destylacyjną, trójnikiem i dwoma rozdzielaczami, z drugiej łączy się z chodnicą. Pomiedzy blok i rurę wsunięty jest termoelement (żelazo-konstantan) połączony z odpowiednim miliwoltomierzem (zakres 50 mV). Katalizator (2) w ilości ok. 150 ml

umieszczony jest wewnątrz rury w warstwie dług. ok. 50 cm. Za chłodnicami włączony jest gazomierz laboratoryjny mierzący ilość nie skraplających się gazów, a następnie pompka wodna (podciśnienie ułatwia przejście par przez złożę katalizatora). Piec zasilany jest prądem zmiennym przez autotransformator o mocy 2,5 kW, amperomierz mierzy prąd przechodzący przez uzwojenie grzejne.



Rys. II-2. Aparatura do otrzymywania styrenu przez odwodornienie etylobenzenu

Po sprawdzeniu szczelności aparatury nagrzewa się piec do temp. ok. 600° , po czym rozpoczyna się wkraplać etylobenzen i wodę z rozdzielacza. Etylobenzen wkrapla się z szybkością ok $1 \text{ ml/min} \cdot 100 \text{ ml}$ katalizatora, wodę z szybkością ok $3 \text{ ml/min} \cdot 100 \text{ ml}$ katalizatora. Regulując strumień wody podanej na pompkę wodną, zapewnia się stały przepływ par i gazów przez aparaturę. Prawidłowy przebieg reakcji wskazuje gazomierz (3). Po wprowadzeniu całej ilości etylobenzenu i wody kondensat znajdujący się w kolbie ochładza się do temperatury pokojowej, przenosi do rozdzielacza i oddziela górną oleistą warstwę. Po osuszeniu surowego oleju (bezw. siarczanem magnezowym), poddaje się go destylacji na sprawnej kolumnie rektyfikacyjnej (15–20 pólk teoretycznych) (4) pod zmniejszonym ciśnieniem (poniżej 20 mm Hg) (5).

Do cieczy w kolbie destylacyjnej należy koniecznie dodać inhibitora, np. 10 g hydrochinonu lub 5 g siarki albo 2 g 2,4-dwuchloro-6-nitrofenolu, gdyż w przeciwnym razie preparat samorzutnie polimeryzuje. Temperatura łaźni powietrznej lub wodnej, w której znajduje się kolba nie powinna przekroczyć 85°.

U w a g i

1. Piece rurowe, w których spirala grzejna nawinięta jest na rurze żelaznej lub ceramicznej o cienkich ściankach nie są odpowiednie. Mała pojemność cieplna układu uniemożliwia utrzymanie stałej temperatury kontaktu.

2. Kontakt o składzie w %:

82	tlenku cynkowego
8	tlenku glinowego
5	tlenku wapniowego
5	tlenku magnezowego
3	siarczanu potasowego
3	chromianu potasowego

przygotowuje się w następujący sposób:^{10, 11}

do zlewki poj. 600 ml, w której zanurzone jest mieszadło mechaniczne i zawieszane są elektrody — szklana i kalomelowa pehametru wlewa się niewielką ilość wody destylowanej i ogrzewa do temp. 70°. Z dwóch rozdzielaczy wkrapla się roztwór siarczanu glinowego (66,6 g, 0,1 mola w 250 ml wody) oraz 20-proc. amoniak bezwęglanowy (50 ml, 0,6 mola) utrzymując temperaturę w zlewce 70°. Oba roztwory wlewa się w takiej proporcji, aby utrzymać cały czas pH = 8. Wytrącony wodorotlenek glinowy pozostawia się na 2 godz, a następnie odsąca na bibule w porcelanowym lejku sitowym, przemywa 0,1-proc. roztworem amoniaku, a następnie wodą destylowaną do zaniku jonów siarczanowych. W próbce galaretowatego osadu oznacza się zawartość tlenku glinowego przez wysuszenie w temp. 105° i następne wyprażenie. Żel w ilości odpowiadającej 8 g (0,078 mola) tlenku glinowego zagniata się na tacy aluminiowej na ciasto z 82 g (1 mol) tlenku cynkowego i 5 g (0,124 mola) tlenku magnezowego oraz dodaje stopniowo zawiesinę 5 g (0,09 mola) tlenku wapniowego w 15 ml wody. W czasie ugniatania masę spryskuje się przy użyciu małego rozpylacza roztworem 3 g (0,015 mola) dwuchromianu potasowego w 15 ml wody oraz 3 g (0,017 mola) siarczanu potasowego w 15 ml wody. Z pasty formuje się wałeczki o średn. ok 3—5 mm i dług. 8—10 mm, suszy je przez 12 godz w temp. 105°, a następnie praży 6 godz w piecu muflowym w temp. 480°.

Wszystkie surowce stosowane do otrzymania katalizatora należy sprawdzić na zawartość chlorków, powodujących dezaktywację katalizatora. Po wysuszeniu i wyprażeniu powierzchnia granulek pod silną lupą powinna być jasnożółta, prawie jednorodna bez brunatnoczerwonych wykwitów chromianu.

3. Przy konwersji rzędu 40% z jednego mola etylobenzenu wprowadzonego do aparatury uzyskuje się teoretycznie 0,4 mola wodoru, tj. 9,6 l w temp. 25° pod ciśnieniem normalnym. W rzeczywistości ilość gazów jest

większa na skutek reakcji ubocznych, głównie termicznego rozpadu etylobenzenu.

4. Oznaczenie ilości pólerek teoretycznych wykonuje się przy użyciu mieszaniny dwuchloroetanu i benzenu⁹.

5. Olej surowy oprócz styrenu zawiera nie zmieniony etylobenzen oraz niewielkie ilości benzenu, toluenu, benzaldehydu. Ze względu na małą różnicę temperatur wrzenia styrenu (145°) i etylobenzenu (136°) konieczne jest użycie kolumny destylacyjnej o dość znacznej zdolności rozdzielczej, ale skłonność styrenu do polimeryzacji uniemożliwia prowadzenie destylacji zbyt wolno (duży współczynnik orosienia) lub na zbyt długich kolumnach rektyfikacyjnych.

Literatura

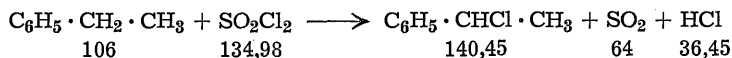
1. Berry T. M., Reid E. E.: J. Am. Chem. Soc. 49, 3142 (1927).
2. Marks E. M., Almand I. M., Reid E. E.: J. Org. Chem. 9, 13 (1944).
3. Huber F. C., Reid E. E.: Ind. Eng. Chem. 18, 535 (1936).
4. Cheronis N. D., Entrikin J. B.: Semimicro Qualitative Organic Analysis, Constable Ltd. London 1947, str. 87.
5. Praca zbiorowa pod red. W. Polackowej: Preparatyka organiczna, PWT. Warszawa 1954, str. 856.
6. Ibid. str. 1035.
7. Wołżyński I. A., Lwow W. W., Reichsfeld W. O.: Rukowodstvo k prakt. zaniatiam w laboratorii sintieticheskikh kauczukow, GChI. Leningrad 1955, str. 148.
8. Kopylew B. A., Traber D. G., Syczew M. M., Grigor W. A.: Rukowodstvo k prakt. zaniatiam po obszczej chimicheskoi tiechnologii, Goschimizdat. Moskwa 1953, str. 176.
9. Rozengart M. I.: Tiechnika laboratornoj pieriegonki i rektyfikacji, Goschimizdat. Moskwa 1951, str. 108.
10. Raporty Aljanckie CIOS, XXVII-85 (1945 r.).
11. Treszczanowicz E., Bobin S.: Otrzymywanie styrenu. Sprawozdanie z prac Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej 1949 (praca nieopublikowana).

2. Styren

Metoda b. Chlorowanie etylobenzenu i odchlorowodorowanie chloroetylobenzenu

Opracował J. Lindeman

A. Chlorowanie etylobenzenu^{1, 4}



Odczynniki

Etylobenzen 212 g
Azobis-(izobutyronitryl) 1 g
Chlorek siarczyny 297 g
Chlorek sodowy, roztwór nasycony 400 ml

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami szlif.
500 ml
Chłodnica zwrotna szlif.
Wkraplacz szlif.
Termometr do 150°

Węglan sodowy, 10-proc. roztwór w na-
syconym chlorku sodowym

Łaźnia wodna

Łaźnia olejowa

Skruber do chwytania kwaśnych oparów

Zestaw do destylacji z kolumną rektyfikacyjną dług. 50—60 cm

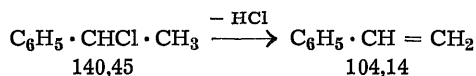
W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, szlif., zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz oraz termometr umieszcza się 212 g (2 mole) etylobenzenu. Do wkraplacza wlewa się 180 ml (297 g, 2,2 mola) świeżo przedestylowanego chlorku siarkowego.

Inicjator rodnikowy — azobis-(izobutyronitryl) w ilości 2 g (0,12 mola) dzieli się na dwie równe części i dodaje do etylobenzenu znajdującego się w kolbie oraz do chlorku siarczyny w rozdzielaczu (1). Zawartość kolby ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. ok. 95—97° i wkrapla małymi porcjami chlorek siarczyny w ciągu 30 min utrzymując temp. poniżej 100°. Po dodaniu całej ilości chlorku siarczyny łaźnię wodną zamienia się na olejową lub glicerynową i podnosi temperaturę w kolbie do 120° utrzymując ją tak długo, aż ustanie wydzielanie się gazu (ok. 2 godz.). Po ochłodzeniu zawartości kolby przenosi się do rozdzielacza i przemywa dwukrotnie 100 ml nasyc. roztworu chlorku sodowego, dwukrotnie 100 ml 10-proc. roztworu węglanu sodowego w nasyc. roztworze chlorku sodowego oraz powtórnie nasyc. roztworem chlorku sodowego (2, 3).

Następnie preparat suszy się bezw. siarczanem magnezowym i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem na aparaturze destylacyjnej z kolumną rektyfikacyjną Vigreux dług. 50—60 cm (4). Osobno zbiera się frakcję 90—108°₄₀ (nie przereagowany etylobenzen w ilości ok. 50 g) oraz frakcję 78—85°₁₅₋₁₈ (chloroetylobenzen ok. 160 g). W kolbie pozostaje smolisty produkt reakcji ubocznej w ilości ok. 15 g.

Wydajność w przeliczeniu na przereagowany etylobenzen wynosi ok. 75% wyd. teor.

B. Odchlorowodorowanie chloroetylobenzenu



Odczynniki

Chinolina 140 g

Chloroetylobenzen 140 g

Hydrochinon 1 g

Kwas solny 10-proc. 250 ml

Aparatura

Kolba kulista poj. 250 ml 2 szt.

Chłodnica zwrotna (średnica wewn.
20 mm)

Rozdzielacz

Zestaw do destylacji pod zmniejszo-
nym ciśnieniem z deflegmatorem
rektyfikacyjnym dług. ok. 20 cm.

W kolbie kulistej poj. 250 ml, zaopatrzonej w sprawną chłodnicę zwrotną o przekroju nie mniejszym niż 20 mm (długość ok. 1,2 m) umieszcza się 140 g (1 mol) świeżo przedestylowanej chinoliny, w której rozpuszczono 1 g (0,01 mola) hydrochinonu. Zawartość kolby ogrzewa się na siatce azbestowej do temp. 190°.

W innej kolbie kulistej poj. 250 ml ogrzewa się do temp. 150° 140 g (1 mol) chloroetylobenzenu. Podgrzany chloroetylobenzen wlewa się następnie górą przez chłodnicę zwrotną do kolby z chinoliną. Zachodzi dość gwałtowna reakcja i w chłodnicy zaczynają się skraplać pary utworzonego styrenu. Kolbę ogrzewa się przez 15 min, tak aby temperatura w ciągu tego czasu nie spadła poniżej 150°, a następnie ogrzewa dalej w temperaturze wrzenia mieszaniny przez ok. 30 min.

Zawartość kolby przenosi się po ochłodzeniu do rozdzielacza i wytrząsa z 250 ml 10-proc. kwasu solnego. Górną warstwę zawierającą styren i nie przereagowany chloroetylobenzen oddziela się, suszy bezw. siarczanem magnezowym i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (5).

Odbiera się dwie frakcje: pierwsza *tw.* 40—50°₂₀ zawiera styren (ok. 67 g) druga *tw.* 50—80°₂₀ — niezmienny chloroetylobenzen (ok. 15 g). W kolbie destylacyjnej pozostaje niewielka ilość smolistej masy.

Wydajność po uwzględnieniu odzyskanego chloroetylobenzenu wynosi ok. 72% (2).

U w a g i

1. Zamiast azobis-izobutylnitrylu można użyć równoważną ilość nadtlenu benzoilu — wydajność jest wtedy nieco niższa.

2. Chloroetylobenzen można otrzymać również przez bezpośrednie chlorowanie etylobenzenu gazowym chlorem³. Zastosowanie chlorku siarczyny ułatwia dawkowanie, zmniejsza ilość produktów ubocznych i pozwala na ominięcie trudności, jakie ciągle jeszcze napotykają pracownice chemiczne w uzyskaniu skroplonego chloru w butlach stalowych.

3. W opisanych powyżej warunkach chlorowanie zachodzi głównie przy węglu α w łańcuchu bocznym.

4. Ze względu na dość znaczną różnicę temperatur wrzenia styrenu i chloroetylobenzenu destylację można przeprowadzić przy użyciu dowolnego krótkiego deflegmatora rektyfikacyjnego dług. ok. 20 cm.

5. Podobne wydajności uzyskuje się stosując pirydynę zamiast chinoliny. Postępowanie jest tu odmienne. W temp. 130—140° miesza się obliczone ilości pirydyny i chloroetylobenzenu, a otrzymaną sól czwartorzędowej zasady rozkłada się pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 275—300°. W destylacji znajduje się styren zanieczyszczony pirydyną. Pirydynę usuwa się przez przemycie 10-proc. kwasem solnym i styren oczyszcza przez destylację.

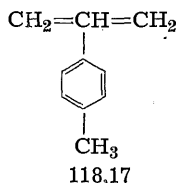
Metody otrzymywania. Styren można otrzymać również przez dekarboksylację kwasu cynamonowego⁵ lub odwodnienie karbinoli⁶.

Literatura

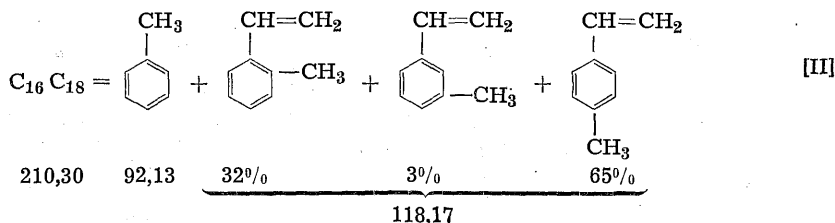
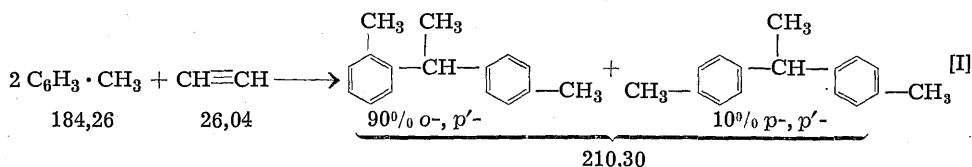
1. Franta J.: Chlorowanie liniowego polistyrenu, Praca dyplomowa wykonana w Katedrze Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej w 1953 r.
2. Dorough G. L.: pat. amer. 1 892 386.
3. Porejko S.: Preparatyka Organiczna, Praca zbiorowa pod red. W. Polackowej, PWT. Warszawa 1954 str. 226.
4. Brown H. C.: Ind. Eng. Chem. **36**, 785 (1944).
5. Gilman H.: Organic Syntheses Coll. Vol. 1, J. Wiley. Nowy York 1932, str. 430.
6. Quattlebaum T. i współpr.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 593 (1947).

3. Winyłotoluen

Opracował T. I. Rabek



mieszanina izomerów orto, meta i para



Odczynniki

Toluen cz.	600 g (700 ml)
Kwas siarkowy stęż. techn.	130 g
Chlorek wapniowy bezw. ziarnisty	100 g
Wodorotlenek potasowy, płatki lub perełki	100 g
Siarczan rtęciowy ch. cz.	7 g
Hydrochinon ch. cz.	0,5 g

Aparatura

Wytwornica acetylenu dowolnej konstrukcji lub butla z acetylenem	
Aparatura do oczyszczania acetylenu surowego wg opisu	
Aparatura do otrzymywania dwutolilietanu wg przepisu	
Rozdzielacz	1—1,5 l

Podchloryn sodowy roztwór 10-proc.	1000 ml
Chlorek sodowy, roztw. nasyc.	250 ml
Węglan sodowy, roztwór 10-proc.	250 ml
Eter etylowy	250 ml
Katalizator ziarnisty wg przepisu	250 ml
Dwuchromian sodowy, roztwór wg przepisu	100 ml
Wodorotlenek potasowy, roztwór 10-proc.	100 ml
Woda chlorowa nasyc.	100 ml

Aparatura do destylacji próżniowej (3 odbieralniki, kolba destylacyjna 1 l i 0,5 l)
Elektryczny piec kontaktowy wg opisu (patrz rys. II-1)

Aparat do syntezy 1,1-dwutoliloetanu (reakcja I), składa się z dwóch części: wytwornicy acetylenu i urządzeń do jego oczyszczania oraz z reaktora, w którym zachodzi właściwa synteza. Acetylen może być otrzymywany w dowolnego typu wytwornicy (p. rys. II-8) lub pobierany z butli co pozwala na wytwarzanie równomiernego i regulowanego strumienia gazu. Urządzenie do oczyszczania składa się z wieży wypełnionej pierścieniami Raschiga (porcelanowymi) lub kawałkami koksu ($\varnothing$ ok. 5 mm). Wieża długości co najmniej 50 cm i średnicy 30—50 mm zraszana jest stale i dość obficie 10-proc. roztworem podchlorynu sodowego. Gaz przechodzi następnie przez płuczki lub wieże absorpcyjne zraszane lub wypełnione roztworami: 1) 5-proc. roztworem kwasu siarkowego, 2) roztworem dwuchromianu sodowego ($4,5 \text{ g Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 120 \text{ ml wody} + 11,2 \text{ g stęż. kwasu siarkowego}$), 3) roztworem wody chlorowej, 4) roztworem wodorotlenku sodowego, 5) ziarnistym bezw. chlorkiem wapniowym i 6) ziarnistym wodorotlenkiem potasowym.

Tak oczyszczony i osuszony acetylen magazynuje się przejściowo w gumowym balonie meteorologicznym o średnicy (po wypełnieniu) ok. 50 cm. Balon ten jednocześnie służy jako zbiornik wyrównujący ciśnienie i nierównomierne działanie wytwornicy acetylenu z karbidu. Gaz wychodzący ze zbiornika wyrównawczego mierzony jest za pomocą przepływomierza kapilarnego lub rotametrów wycechowanych np. w litrach na minutę. Gaz przechodzi przez pustą płuczkę zabezpieczającą i kran regulacyjny do reaktora. Reaktor składa się ze szklanej kolby kulistej z czterema szyjami poj. 1500 ml. W jednej obsadzone jest mieszadło skrzydełkowe (80—90 obr./min) uszczelnione hydraulicznie, przesuwane w górę lub w dół w ten sposób, aby skrzydełko można było ustawiać na różnej wysokości w stosunku do powierzchni cieczy. W drugiej — znajduje się termometr od 0 do 50° zanurzony w cieczy nalanej do reaktora. W trzeciej i czwartej — umocowane są rurki doprowadzające i odprowadzające acetylen oraz gazy odlotowe. Rurka odlotowa zamknięta jest kurkiem. Koniec rurki doprowadzającej świeży acetylen umieszczony jest w odległości kilku mm od powierzchni cieczy.

Kolba reaktora zanurzona jest w dużej misce wypełnionej lodem. Połączenia reaktora muszą być tak wykonane, aby można go było ważyć przed i po reakcji. Pozostała część aparatury do otrzymywania 1,1-dwutoliloetanu składa się z rozdzielacza (poj. do 1 lub 1,5 l) i aparatury typowej do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, umożliwiającej zmianę odbieralników.

Termiczny rozkład 1,1-dwutoliloetanu do winyłotoluen u

Aparatura składa się z pieca katalitycznego, ogrzewanego elektrycznie do temp. 500—600°, z regulatorem temperatury pozwalającym na utrzymanie jej na jednakowym poziomie przez cały czas procesu. Piec katalityczny zbudowany jest z mosiężnego bloku o cięż. ok. 75 kg, ogrzewanym elektrycznie (oporowo). W środku bloku znajduje się otwór o średnicy 20—25 mm i dług. 500—700 mm, w który wstawia się rurę porcelanową wypełnioną katalizatorem. Mieszaninę wody i 1,1-dwutoliloetanu wkrapla się do odparownika, ogrzewanego elektrycznie do temp. 460—480° za pomocą oddzielnego obwodu regulowanego ręcznie wg wskazań termoelementu.

Konstrukcja dozownika dla wody i 1,1-dwutoliloetanu może być dowolna, taka jednak, aby można było regulować ilości wkraplanych cieczy niezależnie od wahań ciśnienia wewnątrz pieca i odparownika, przy czym stałość przepływu musi być utrzymana z dokładnością do $\pm 5\%$. Wylot rury z pieca kontaktowego połączony jest z wielokulkową chłodnicą i odbieralnikiem produktu. Gazy nie dające się skroplić wyprowadzane są na zewnątrz, przy czym przy prawidłowym przebiegu reakcji praktycznie ich nie ma.

Do dalszego przerobu produktów termicznego rozpadu potrzebna jest aparatura do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem z kolumną rektyfikacyjną odpowiadającą co najmniej 10 półkom teoretycznym i możliwością zmiany odbieralników w czasie destylacji.

Dwutoliloetan

Do opisanego powyżej reaktora ładuje się w podanej kolejności 130 g (70 ml, 1,31 mola) stęż. kwasu siarkowego i przy mieszaniu rozpuszcza się w nim 7 g (0,024 mola) zmielonego na proszek (1) siarczanu rtęciowego. Po czym dolewa się 600 g (700 ml, 6,6 moli) czystego toluenu. Reaktor z surowcami waży się z dokładnością do 0,5 g i po ochłodzeniu do temp. 10° oraz uruchomieniu mieszadła (2) wprowadza się oczyszczony acetylen, który absorbuje się bardzo gwałtownie (3). Wydziela się przy tym duża ilość ciepła; tempo wprowadzania acetyleny należy tak regulować, aby mimo chłodzenia utrzymywała się temp. 10—15°. Po pewnym czasie szyb-

kość absorpcji gazu maleje, co można obserwować po wzroście ciśnienia w reaktorze (4). Należy wówczas wypuścić z niego nagromadzone powierze pochodzące z zanieczyszczenia acetyleny (5). W ciągu ok. 3 godz. absorbuje się w ten sposób 52—60 g (2—2,3 moli) acetyleny. Mieszanina początkowo żółta staje się stopniowo czerwono-brunatna, potem brunatna, a w końcu prawie czarna (6).

Surowy produkt reakcji przemywa się w rozdzielaczu 2 razy po 500 ml wody i raz 250 ml 10-proc. roztworu węglanu sodowego. Powstaje przy tym silna emulsja, którą rozбивa się 150—200 ml eteru etylowego (7). Ostatnie przemywanie wykonuje się 250 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego.

Przemytą mieszaninę węglowodorów bez uprzedniego suszenia poddaje się następnie destylacji. Pod ciśnieniem normalnym oddestylowuje najpierw eter etylowy użyty do niszczenia emulsji podczas mycia surowego produktu reakcji (tw. 35—60°), potem nie przereagowany toluen (tw. 110—130°) w ilości 286 g (333 ml, 3,11 mola).

Produkt reakcji, mieszanina izomerów 1,1-dwutoliloetan oddestylowuje się w temp. 154—160° w ilości 280—320 g. W kolbie pozostaje ok. 100 g żywicy, którą się wyrzuca.

Po ponownej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 144—145° uzyskuje się 260—300 g czystego 1,1-dwutoliloetanu, co odpowiada ok. 62% wyd. teor. w przeliczeniu na zużyty acetylen lub 70—81% wyd. teor. w przeliczeniu na rzeczywiście zużyty toluen (8).

W celu otrzymania winylotoluenu w opisanym powyżej piecu kontaktowym poddaje się termicznemu rozkładowi mieszaninę par 1,1-winylo-toluenu i pary wodnej w stosunku molowym 1 : 75 (1 : 6,4 wagowo, 1 : 6,3 objętościowo cieczy) w temp. 520—530° na katalizatorze składającym się z mieszaniny 50% trójtlenku glinu i 50% kaolinu (9) przy szybkości masowej odpowiadającej czasowi kontaktu wynoszącemu ok. 3 sek. (10).

W tych warunkach ze 100 g użytego dwutoliloetanu otrzymuje się 94 g skroplonego surowego produktu pirolizy. Ten ostatni po dodaniu do niego 0,5 hydrochinonu jako inhibitora poddaje się frakcyjnej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w opisaney powyżej aparaturze.

Zbiera się frakcje:

1. tw. < 48°₁₀ ok. 19 g toluenu i metyloetylobenzenu,
 2. tw. 48—55°₁₀ 17 g winylotoluenu,
 3. tw. 140—160°₁₀ 55 g 1,1-dwutoliloetanu
- (reszta tj. ok. 3 g stanowi stratę przy destylacji i pozostałość w kolbie).

Wydajność w przeliczeniu na zużyty dwutoliloetan wynosi 67—70 wyd. teor. Ilość nie przereagowanego toluenu dochodzi do 95%, co dowodzi, że mimo dodatku inhibitora duża ilość powstającego winylotoluenu polimeryzuje podczas destylacji.

U w a g i

1. Siarczan rtęciowy nie rozpuszcza się całkowicie w kwasie siarkowym i część jego znajduje się w postaci zawiesiny. Dlatego też bardzo ważne jest dobre zmielenie jak i zachowanie podanej kolejności dodawania składników.

2. Początkowo mieszadło umieszcza się na takiej wysokości, aby jego skrzydełka były zanurzone do połowy w kwasie siarkowym i do połowy w warstwie toluenu. Z chwilą gdy po uruchomieniu mieszadła warstwa toluenu zabarwi się na żółto, należy mieszadło podnieść na tyle, aby skrzydełka były zanurzone całkowicie w warstwie toluenowej.

3. Ważne jest aby acetylen był możliwie wysokoprocentowy. Z tych względów pierwsze porcje gazu po uruchomieniu wytwornicy acetyleny należy wypuścić w powietrze. W miarę pochłaniania acetyleny zawartość powietrza w gazie znajdującym się nad cieczą zwiększa się, co powoduje spadek absorpcji i powstawanie większych ilości produktów smolistych.

4. Wzrost ciśnienia w reaktorze można śledzić za pomocą specjalnego manometru: wystarczy zaobserwowanie podniesienia się poziomu cieczy w uszczelnieniu hydraulicznym mieszadła.

5. Obecność powietrza zmniejsza wydajność i powoduje powstawanie większych ilości substancji smolistych, rozpuszczających się w toluenie i w kwasie siarkowym.

6. Ciemna barwa warstwy węglowodorowej jest wynikiem rozpuszczania się czarnych smół. Warstwa kwasu siarkowego również ciemnieje.

7. Przy dodaniu wody i odczynników myjących powstają silne emulsje, które bardzo trudno się klarują (do trzech dni). Dodanie podanych ilości eteru powoduje znacznie szybsze klarowanie się i rozdzielanie emulsji (do 3 godz). Emulgowanie wywołane jest prawdopodobnie przez kwas toluenosulfonowy, który powstaje jako produkt uboczny z toluenu pod działaniem stęż. kwasu siarkowego.

8. Zregenerowany toluen nadaje się bezpośrednio do ponownej reakcji otrzymywania 1,1-dwutoliloetanu.

9. Czysty biały kaolin zarabia się ze sproszkowanym i wyżarzonym trójtlenkiem glinu, który otrzymuje się z soli glinowych, wytrączanych przy użyciu amoniaku (w stosunku wagowym 1 : 1) na pastę o odpowiedniej konsystencji. Pastę wytłacza się następnie (przez maszynkę do mięsa lub wytłaczarkę) w postaci „makaronu” o średnicy ok. 2—3 mm. Po wysuszeniu w temp. 110° makaron kruszy się na drobniejsze kawałki o dług. 3—5 mm i odsiewa od pyłu.

10. Czas kontaktu oblicza się wg wzoru

$$\tau = \frac{2 \phi^2 \cdot h}{(DTE + 11,65 \text{ H}_2\text{O}) \cdot T}$$

gdzie:

- ϕ — średnica rury kontaktowej, cm,
 h — długość warstwy kontaktu, cm,
 DTE — ilość 1,1-dwutoliloetanu wprowadzanego do pieca, g/sek,
 H_2O — ilość wody wprowadzanej do pieca g/sek,
 T — temperatura, °K.

Obliczenie czasu kontaktu odnosi się do pustej rury katalitycznej. W rzeczywistości czas ten jest znacznie krótszy.

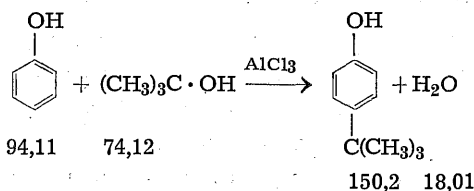
Metody otrzymywania. 1,1-Dwutoliloetan może być otrzymany wg metody opisanej przez Reicherta ¹ i zmodyfikowanej przez autora ². Przy użyciu bardziej aktywnego katalizatora złożonego z $H_3PO_4 \cdot BF_3 + HgO$ ³ otrzymuje się nieco lepsze wydajności. Działanie acetaldehydu na toluen w obecności kwasu siarkowego daje stosunkowo duże wydajności 1,1-dwutoliloetanu ⁴. Przez redukcję dwutoliloetyleny sodem w roztworze etanowym wg Anschutza ⁵ otrzymuje się niesymetryczny dwutoliloetan. Katalityczna piroliza 1,1-dwutoliloetanu do winylotoluenu i toluenu opisana jest w pracy Dixona ⁶ i Waidera ⁷ oraz opublikowana w literaturze patentowej ⁸.

Literatura

1. Reichert J. S., Nieuwland J. A.: J. Am. Chem. Soc. **45**, 3090 (1923); Organic Synthesis Coll. Vol. I. 224 (1949).
2. Rabek T. I., Filip St.: Praca nie opublikowana.
3. Waiser W. L.: Dokłady A. N. SSSR **1952**, 87 (Mr 4).
4. Fischer F.: Ber. **7**, 1193 (1874).
5. Anschutz K., Hilbert O.: Ber. **57**, 1699 (1924); **18**, 665 (1885).
6. Dixon J. K., Saunders K. W.: Ind. Eng. Chem. **46**, 652 (1954).
7. Waiser W. i in.: Dokłady A. N. SSSR **106**, 271 (1956).
8. Pat. amer. 2 734 928.

4. p-III-rz. butylofenol

Opracował J. Lindeman



Odczynniki

IH-rz. alkohol butylowy 74 g
 Fenol 118 g
 Eter naftowy 125 ml

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 2 l
 Mieszadło mechaniczne
 Chłodnica zwrotna

Chlorek glinowy bezw.	67 g	Termometr 0—100°	
Eter etylowy	300 ml	Zlewka	1 l
Kwas solny stęż.	30 ml	Rozdzielacz	1 l
		Kolba destylacyjna	500 ml
		Łaźnia wodna	
		Chłodnica destylacyjna	
		Chłodnica powietrzna	

W kulistej kolbie z trzema szyjami poj. 2 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną i termometr, ustawionej na łaźni wodnej, umieszcza się 74,1 g (1 mol) III-rz. alkoholu butylowego (1), 118 (1,25 mola) fenolu i 125 ml eteru naftowego (*tw.* 30—65°). Po uruchomieniu mieszadła do kolby dodaje się stopniowo w małych porcjach 67 g (0,5 mola) sproszkowanego bezw. chlorku glinowego (2) utrzymując temp. 20°. Po wsypaniu całej ilości katalizatora (w ciągu 1—2 godz) zawartość kolby miesza się jeszcze w ciągu 1 godz, a następnie wylewa do zlewki zawierającej 150 g lodu i 130 ml (150 g) stęż. kwasu solnego. Mieszaninę ekstrahuje się trzykrotnie 100 ml eteru etylowego w rozdzielniku poj. 1 l. Warstwę eterową suszy się bezw. siarczanem sodowym, przesącza przez bibułę do kolby destylacyjnej poj. 500 ml i oddestylowuje eter z łaźni wodnej (3). Pozostałość poddaje się destylacji przy użyciu szerokiej chłodnicy powietrznej, zbiera się frakcję wrzącą w temp. 200—250° (przedgon odrzuca się) (4). Przy powtórnej destylacji uzyskuje się frakcję wrzącą w temp. 230—245°. Krystalizację z eteru naftowego pozwala uzyskać preparat o *tt.* = 99—100°.

Wydajność: 125—130 g (85% wyd. teor. w stosunku do alkoholu butylowego).

Preparat taki o *tt.* 101—102° może już być użyty do kondensacji.

U w a g i

1. W opisanych warunkach reakcja zachodzi łatwo również z innymi alkoholami alifatycznymi, które mają więcej niż 4 atomy węgla, jak np. alkohol n-butyłowy, III-rz. amylowy, cykloheksanol itd.

2. Chlorek glinowy najdogodniej jest dodawać ze słoika zamkniętego korkiem gumowym, w którym osadzono rurkę szklaną dług. ok. 40 mm, średnicy 10 mm. Po wsypaniu porcji katalizatora, rurkę zamyka się małym koreczkiem. Ilość dodanego chlorku glinowego ustala się przez ważenie słoika na wadze technicznej; ślady wilgoci powodują dezaktywację chlorku glinowego.

3. Łaźnię wodną ogrzewa się krytą płytką elektryczną.

4. W początkowej fazie destylacji preparat krzepnie w chłodnicy. Przez ostrożne podgrzanie palnikiem (świecący płomień) można kryształy stopić.

Metody otrzymywania. Opisaną powyżej metodę podał w 1881 r. Liebmann¹, poleca ją D'Alelio². Zamiast chlorku glinowego może być użyty jako katalizator kwas siarkowy i bezw. chlorek cynku. Alkilofenole otrzymuje się również w reakcji odpowiednich olefin⁴ oraz chlorowcoalkanów⁵ z fenolami w obecności chlorku glinowego oraz innych katalizatorów Friedla-Craftsa.

Obszerne zestawienie literatury na ten temat podaje Schreiber⁶ oraz monografia R. Adamsa⁷.

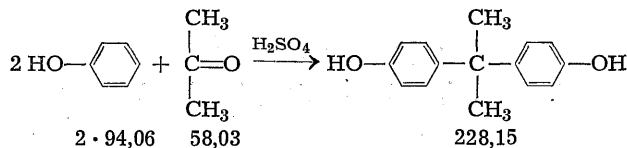
Własności fizyczne handlowych alkilofenoli stosowanych do syntezy żywic podaje Simpson⁸.

Literatura

1. Liebmann A.: Ber. 14, 1842 (1881).
2. D'Alelio G. F.: A. Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, J. Wiley Inc. New York, str. 24.
3. Łazariew A. I., Sorokin M. F.: Żywice syntetyczne (tłum. z ros.) PWT. Warszawa 1957, str. 127.
4. Niederl I. B., Natelson S., Beekman E.: J. Am. Chem. Soc. 55, 2571 (1933).
5. Natelson S.: J. Am. Chem. Soc. 56, 1583 (1934).
6. Schreiber I.: Chimia i technologia iskustwiennych smoł, Goschimizdat. Moskwa 1949, str. 364.
7. Adams R.: Organic Reactions Vol. 3, str. 3.
8. Simpson J., Paint Technology, 9, 270 (1944) ref. Fleck H. R. Plastics Manual, Temple Press, London 1947, str. 78.

5. 2,2-bis[p-hydroksyfenylo]-propan (dian)

Opracował Z. Brojer



Odczynniki

Fenol	188 g
Aceton	66 g
Kwas siarkowy, 70-proc.	640 g
Kwas tioglikolowy	2 g
Toluen	6 g
Amoniak, roztwór 25-proc.	

Aparatura

Zlewka	1 l
Mieszadło mechaniczne	
Wkraplacz	
Termometr	
Łaźnia wodna	
Lejek Schotta	

W wysokiej grubościenniej zlewce poj. 1 l odważa się 188 g (2 mole) fenolu (1). Zlewkę umieszcza się na łaźni wodnej w temp. 40°, zamyka korkiem, w którym osadzone są mieszadło, wkraplacz i termometr. Po

uruchomieniu mieszadła wkrapla się 640 g 70-proc. kwasu siarkowego, do którego dodano uprzednio 2,0 g kwasu tioglikolowego (katalizator) i doprowadza temperaturę w zlewce do 38°. Z wkraplacza wprowadza się następnie 66 g (1,14 mola) acetonu chłodząc zlewkę, tak aby utrzymywała się temp. 38—40°. Po upływie 30 min od wiania acetonu wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej 6 g toluenu (2). Kondensację przy ciągłym mieszaniu prowadzi się przez 6 godz (licząc od momentu wiania acetonu) utrzymując temperaturę reagentów 38—40°. W czasie kondensacji masa reakcyjna gęstnieje wskutek wytrącania się kryształów dianu i tworzy pod koniec reakcji gęstą breję.

Mieszaninę poreakcyjną przenosi się na lejek Schotta i odciąga kwas. Odcisnięty osad dianu rozprawdza się w 2 l zimnej wody, po czym sączy na lejku Schotta i przepłukuje 3 l zimnej wody. Zebrany z lejka osad rozprawdza się ponownie w 2 l zimnej wody i pozostawia do następnego dnia (3). Następnie odciąga się na lejku wodę, a osad przenosi do 2 l wody zadanej 8 ml stęż. roztworu (25-proc.) amoniaku i pozostawia na 3—4 godz. Dian odsącza się, przemywa ok. 5 l zimnej wody aż do uzyskania odczynu obojętnego, rozkłada na bibule i suszy, początkowo na powietrzu, w końcu w suszarce w temp. 70°.

Po dokładnym wysuszeniu otrzymuje się 180 g dianu, co stanowi 80% wyd. teor. Otrzymany produkt ma barwę jasnokremową i topi się w temp. 150—152°. Zawartość fenolu w dianie otrzymanym wg tego przepisu nie przekracza 1% (4).

U w a g i

1. Wykonanie preparatu w laboratoryjnej aparaturze szklanej jest utrudnione wskutek dużej gęstości masy reakcyjnej, szczególnie pod koniec kondensacji. Na naczyniu reakcyjne nadaje się najlepiej w tych warunkach grubościenna zlewka, w której można umieścić szerokie mieszadło uformowane z grubej bagietki szklanej w kształcie litery U.

2. Dodatek toluenu sprzyja wytrąceniu się produktu w dogodnej do sączenia i przemywania postaci krystalicznej.

3. Długotrwałe moczenie osadu w wodzie i przemywanie dużą ilością wody przy sączeniu pozwala na odmycie nie przereagowanego fenolu do zawartości poniżej 1%.

4. Oznaczanie wolnego fenolu w dianie wykonuje się znaną metodą Kopeschara: z próbki dianu oddestylowuje się fenol z parą wodną. W destylacie oznacza się fenol metodą bromianometryczną.

Metody otrzymywania. 2,2-bis[*p*-hydroksyfenyleno]-propan (dian) otrzymuje się przez kondensację fenolu z acetonem w środowisku kwasu siarkowego lub solnego. Tradycyjne metody produkcji oparte są na szeregu patentów niemieckich ^{1, 2, 3, 4} i amerykańskich ^{6, 7}. Według opisów

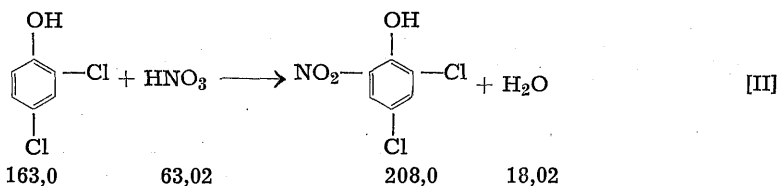
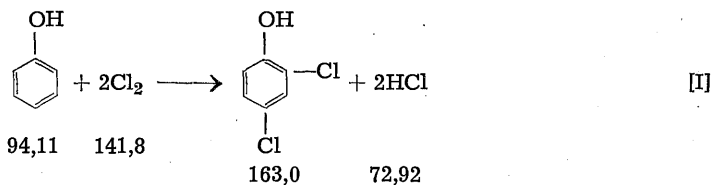
podanych w Raportach Alianckich w Zakładach Chemische Werke Albert kondensację fenolu z acetonem prowadzono w środowisku 72,5-proc. kwasu siarkowego przez 40 godz w temp. ok. 40°⁸. W Zakładach I.G. w Ludwigs-hafen stosowano metodę z chlorowodorem — przez mieszaninę fenolu, acetonu i 30-proc. kwasu solnego w temp. 6—8°C w ciągu 12 godz przepuszczano gazowy chlorowódor; mieszaninę reakcyjną ogrzewano następnie przez 12 godz w temp. 40° i 8—10 godz w temp. 60°⁹. Metoda z kwasem siarkowym po drugiej wojnie światowej została zmodyfikowana przez zastosowanie kwasu tioglikolowego jako katalizatora. Pozwoliło to na znaczne skrócenie czasu reakcji — z 40 godz na 6 godz.

Literatura

1. Pat. niem. 474 778.
2. Patent niem. 467 640.
3. Patent. niem. 478 273.
4. Pat. niem. 5H210.
5. Pat. ameryk. 2359242.
6. Pat. amer. 2 182 308.
7. BIOS Misc. Report nr 1, str. 19.
8. BIOS Fin. Report nr 1065, str. 6.

6. 2,4-Dwuchloro-6-nitrofenol

Opracował J. Lindeman



Odczynniki

Fenol 47 g
Kwas octowy lod. 200 ml
Nadmanganian potasowy 67 g

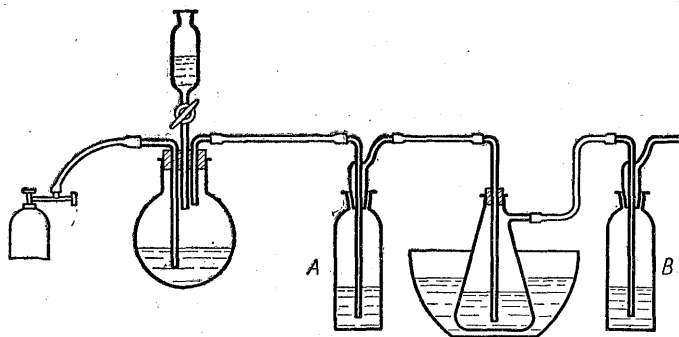
Aparatura

Zestaw jak na rys. II-3
Zestaw do destylacji z chłodnicą powietrzną

Kwas solny stęż. (1,19)	440 ml	Wkraplacz	200 ml
Kwas azotowy dym. ($d = 1,515$)	62 g	Zlewka	400 ml
Dwutlenek węgla z butli			
Kwas siarkowy 20-proc.			
Wodorotlenek potasowy, roztwór 3-proc.			
centowy			
Alkohol etylowy			

A. 2,4-Dwuchlorofenol

47 g (0,5 mola) fenolu rozpuszcza się w 200 ml lod. kwasu octowego i umieszcza w kolbie ssawkowej poj. 500 ml aparatury przedstawionej na rys. II-3. Zestaw umieszczony jest pod sprawnie działającym wyciągiem, kolba ssawkowa chłodzona jest z zewnątrz wodą. Rurkę doprowadzającą mieszaninę chloru i dwutlenku węgla, zanurzoną w kolbie ssawkowej



Rys. II-3. Aparatura do syntezy 2,4-dwuchlorofenolu

należy na końcu poszerzyć. W kolbie kulistej poj. 750 ml umieszcza się 87 g (0,34 mola) nadmanganianu potasowego, a do wkraplacza wlewa 440 ml (4,7 mola) stęż. kwasu solnego. Płuczka A pomiędzy kolbami napełniona jest stęż. kwasem siarkowym, zaś płuczka B na końcu zestawu — rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego (1). Z butli stalowej przepuszcza się przez aparaturę strumień dwutlenku węgla (20—30 pęcherzyków gazu w płuczce na minutę (wkraplając jednocześnie kwas solny do nadmanganianu (2). Po wprowadzeniu do kolby całej ilości kwasu, można ją lekko ogrzać palnikiem, aby proces wydzielania chloru doprowadzić do końca. Zawartość kolby ssawkowej miesza się od czasu do czasu przez potrząsanie. Produkt reakcji wylewa się następnie do zimnej wody i po wymieszaniu pozostawia w spokoju na kilka godzin.

Wydzielony ciężki olej oddziela się w rozdzielaczu, a następnie poddaje destylacji pod ciśnieniem normalnym. Początkowo destyluje woda zanieczyszczona lotnym dwuchlorofenolem (1). Po osiągnięciu temp. 200°

zmienia się odbieralnik i zbiera frakcję 200—212°. Preparat można oczyścić przez powtórnią destylację — właściwa frakcja wrze w temp. 206—208°. Destylację prowadzi się w aparacie z krótką (30 cm) chłodnicą powietrzną o $\varnothing$ ok. 12 mm, ogrzewając kolbę bezpośrednio palnikiem (świecący płomień).

Produkt krzepnie na białą krystaliczną masę o tt. 44°.

Wydajność ok. 65 g (80% wyd. teor.).

U w a g i

1. Chlorofenole posiadają przenikliwy, przykry zapach. Z tego względu aparaturę zamknięto płuczką z ługiem sodowym. Również przy destylacji przedgon należy zebrać w odbieralniku, w którym umieszczono 50 ml 4,8-proc. roztworu wodorotlenku sodowego.

2. Podana ilość nadmanganianu i kwasu solnego wystarcza na wytworzenie 65 g (1,7 mola) chloru. Oczywiście możliwe jest zastosowanie skroplonego chloru z butli stalowej, konieczne jest jednak w tym przypadku dość dokładne zmierzenie (np. przepływomierzem i stoperem) ilości wprowadzonego do kolby ssawkowej chloru, tak aby wprowadzić nie więcej niż 2 mole chloru na mol fenolu.

B. 2,4-Dwuchloro-6-nitrofenol

41 g (0,25 mola) sproszkowanego 2,4-dwuchlorofenolu wprowadza się w temperaturze pokojowej małymi porcjami do 62 g (41 ml, 1 mola) dymiącego kwasu azotowego ($d = 1,515$) umieszczonego w zlewce poj. 400 ml. Po dokładnym wymieszaniu mieszaninę poreakcyjną wylewa się do 300 ml zimnej wody, rozprowadza pałeczką szklaną i odsąca na bibule w porcelanowym lejku sitowym.

Surowy produkt można oczyścić przez rozpuszczenie w małej ilości 3-proc. roztworu wodorotlenku potasowego i strącenie z przesączonego roztworu pochodnej nitrowej 20-proc. kwasem siarkowym. Osad po odsączeniu krystalizuje się z alkoholu etylowego.

Wydajność 48 g (92-wyd. teor.) żółte kryształy o tt. 121—122°.

Metody otrzymywania. Opisaną powyżej metodę podał Kohn^{1,2}. Metodę tą cytują Beilstein³ i Huntress⁴.

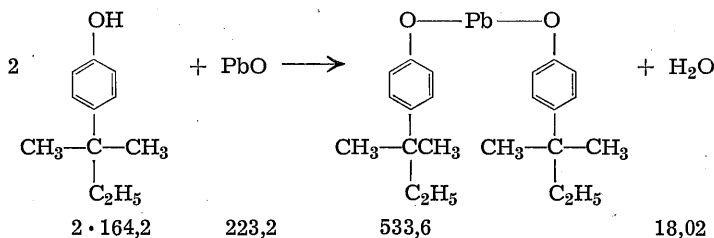
L i t e r a t u r a

1. Kohn H.: Monatsh., 49, 156 (1928).
2. Kohn H.: Monatsh., 46, 590 (1925).
3. Beilstein: Handbuch der organischen Chemie VI, 241, E₁-122.
4. Huntress E. H.: Organic Chlorine Compounds, J. Wiley, New York 1948, str. 3:0560.

7. Stabilizatory ołowiawe do polichloroku winylu

Opracował J. Lindeman

A. ψ -Amylofenolan ołowiawy



Odczynniki

ψ -Amylofenol	32,8 g
Tlenek ołowiawy (glejta)	22,3 g

Aparatura

Zlewka	200 ml
Termometr 0—200°	
Taca stalowa	
Moździerz	
Pałeczka szklana (gruba)	

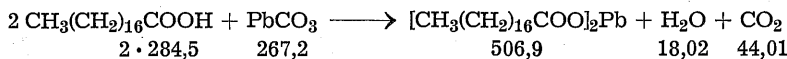
W zlewce poj. 200 ml ustawionej pod wyciągiem na siatce azbestowej stapia się 32,8 g (0,21 mola) ψ -amylofenolu (1). Do zlewki wstawia się termometr i po doprowadzeniu temperatury do 150° dosypuje się małymi porcjami wysuszone uprzednio w suszarce w temp. 105° 22,3 g (0,1 mola) tlenku ołowianego. Po dodaniu każdej porcji tlenku zawartość zlewki miesza się starannie grubą pałeczką szklaną. Po wprowadzeniu całej ilości glejty zlewkę ogrzewa się tak długo, aż pobrana pałeczką próbka pozostanie klarowna po ochłodzeniu. Gorący preparat wylewa się na tackę stalową, po zestaleniu rozbija tłuczkiem na drobne kawałki i rozciera na proszek w moździerzu.

Wydajność 53 g (95% wyd. teor. w stosunku do ψ -amylofenolu).

U w a g i

1. Opis syntezy alkilofenolu p. prep. 4.

B. Stearynian ołowiawy



Odczynniki

Kwas stearynowy techn.	56,9 g
Węglan ołowiawy	26,7 g

Aparatura

Zlewka	400 ml
Termometr 0—200°	
Tacka stalowa	
Moździerz	
Pałeczka szklana (gruba)	

56,9 g (0,2 mola) techn. kwasu stearynowego stapia się (pod wyciągiem) w zlewce poj. 400 ml. W temp. ok. 150° mieszając starannie pałeczką dosypuje się małymi porcjami 26,7 g (0,1 mola) węglanu ołowiawego oczekując za każdym razem, aż masa przestanie się pieniać. Po dodaniu całej ilości węglanu zawartość zlewki ogrzewa się jeszcze w ciągu 1 godz, wlewa na tackę, jeszcze gorący preparat przenosi do moździerza i rozciera na proszek. Wydajność ok. 50 g (98—100% wyd. teor.) w stosunku do kwasu stearynowego.

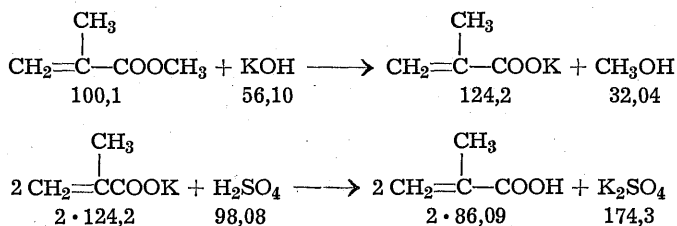
Literatura

1. D'Alelio C. F.: A. Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, J. Wiley. New York 1953, str. 68.
2. Redfarn C. A.: Experimental Plastics for Students, Iliffe Ltd. London 1949, str. 39.

8. Kwas metakrylowy

Metoda a) z metakrylanu metylu

Opracował J. Lindeman



Odczynniki

Metakrylan metylu techn. inhibitoryjny	100 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 4-procentowy	50 ml
Alkohol etylowy bezw.	60 ml
Wodorotlenek potasowy 40-proc. roztwór alkoholowy	140 ml
Eter etylowy	300 ml
Kwas siarkowy stęż.	50 ml
Opilki miedziane	

Aparatura

Rozdzielacz	500 ml
Kolba kulista	500 ml
Chłodnica zwrotna	
Łaźnia wodna	
Łaźnia olejowa	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	(poj. 200 ml)

100 g (1 mol) techn. metakrylanu metylu wytrząsa się w rozdzielaczu 2—3-krotnie z 50 ml 4-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Uwolniony w ten sposób od inhibitora ester umieszcza się w kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i dodaje 60 ml bezw. alkoholu etylowego, 140 ml 40-proc. alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego (1 mol) (1) oraz kilka kawałków druczika lub wiórków miedzianych. Mieszanie samorzutnie rozgrzewa się. Gdyby zjawisko to nie zachodziło,

kolbę ogrzewa się ostrożnie na łaźni wodnej w celu zapoczątkowania procesu. Po kilku godzinach chłodnicę zwrotną zamienia się na chłodnicę zwykłą i oddestylowuje z łaźni wodnej alkohol. Pozostałość w kolbie ekstrahuje się małą ilością eteru (przez dekantację) dla usunięcia nie zmydlonego metakrylanu metylu zaokludowanego na soli potasowej. Następnie chłodząc kolbę z zewnątrz strumieniem wody wodociągowej dodaje się powoli ochłodzoną uprzednio mieszaninę 49 g (27 ml, 0,5 mola) stęż. kwasu siarkowego oraz 50 ml wody. Oleistą (górną) warstwę kwasu metakrylowego oddziela się w rozdzielaczu. Dalsze ilości kwasu można uzyskać wytrząsając oddzieloną warstwę wodną z małymi ilościami eteru (5 razy po 50 ml).

Ekstrakt eterowy suszy się następnie bezw. siarczanem sodowym lub magnezowym, a eter odparowuje na łaźni wodnej. Po połączeniu obu porcji surowy kwas destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem z łaźni olejowej, przy czym do kolby destylacyjnej należy dodać kilkanaście mg opiółków miedzianych. *T_w*. 160°₆₉₀, 60°₁₀.

Wydajność 60 g (70 wyd. teor.) (2). Współczynnik załamania światła $n_D = 1,4314$, $d = 1,015$.

U w a g i

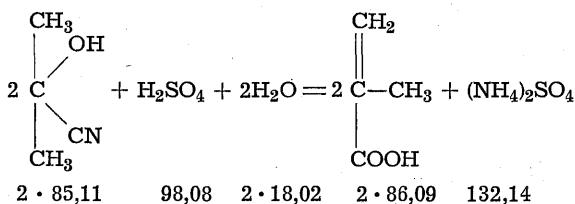
1. Alkohol zawiera zwykle aldehydy, które powodują brunatnienie roztworów alkoholowych wodorotlenku potasowego. Bezbarwny roztwór otrzymuje się przez rozpuszczenie wodorotlenku potasowego w alkoholu uwolnionym od aldehydów. W tym celu do 1 l etanolu (rektyfikat) dodaje się 5—10 g opiółków cynkowych lub glinowych oraz 8—10 g wodorotlenku potasowego. Po 20 min ogrzewania pod chłodnicą zwrotną oddestylowuje się czysty alkohol.

2. Preparat jest trwały i po dodaniu odrobiny hydrochinonu może być przechowywany bez zmian w temperaturze pokojowej w ciągu kilku miesięcy.

9. Kwas metakrylowy

Metoda b) z cyjanohydryny acetonu

Opracował J. Lindeman



Odczynniki		Aparatura	
Cyjanohydryna acetonu	170 g	Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Kwas siarkowy 98-proc.	300 g	Kolba destylacyjna	300 ml
Opilki miedziane	2 g	Mieszadło mechaniczne	
Hydrochinon		Chłodnica zwrotna	
		Wkraplacz	200 ml
		Rozdzielacz	1 l
		Termometr 0—200°	
		Łaźnia olejowa	

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, rozdzielacz i termometr umieszcza się 300 g (163 ml, 3 mole) 98-proc. kwasu siarkowego i 2 g sproszkowanej miedzi (1). Następnie wkrapla się do kwasu, powoli przy energicznym mieszaniu 170 g (2 mole) cyjanohydryny acetonu (p. prep. 24). Wkraplanie prowadzi się w temp. ok. 75—80° chłodząc kolbę w miarę potrzeby wodą. Po dodaniu całej ilości cyjanohydryny pod kolbę podstawia się łaźnię olejową ogrzaną do temp. 100°, a następnie ogrzewa się łaźnię tak, aby zawartość kolby osiągnęła możliwie szybko temp. 130°. W tej temperaturze pozostawia się mieszaninę na przeciąg 1 godz. Po obniżeniu temp. do 90° wkrapla się 144 g (8 moli) wody, w której zawieszono 10 g drobno sproszkowanego hydrochinonu i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godz. Po ochłodzeniu oddziela się w rozdzielaczu górną oleistą warstwę, przenosi do kolby destylacyjnej poj. 300 ml i oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem kwas metakrylowy. *T_w*. 103—104°₉₂ (2).

Wydajność ok. 115 g (67% wyd. teor.).

U w a g i

1. Stężenie kwasu należy sprawdzić areometrem i w razie potrzeby skorygować dodatkiem 30-proc. oleum.
2. Surowego kwasu można nie suszyć przed destylacją. Niewielką ilość mokrego przedgonu należy oddzielić od właściwej frakcji.

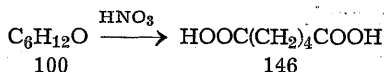
Metody otrzymywania. Sposób otrzymania kwasu metakrylowego przez alkaliczną hydrolizę metakrylanu metylu opisał Katchalsky i Spitnik¹. Nieco odmienny sposób (hydroliza w obecności emulgatora) podają Heyboer i Staverman². Ci sami autorzy podają metodę otrzymania kwasu metakrylowego z cyjanohydryny.

Literatura

1. Katchalsky A., Spitnik P.: J. Polym. Sci. 2, 432 (1947).
2. Heyboer J., Staverman A. J.: Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 69, 787 (1950).

10. Kwas adypinowy

Opracował J. Morawiec



Odczynniki

Cykloheksanol (<i>w.</i> 158—163°)	104 ml
Kwas azotowy (<i>d</i> = 1,32)	323 ml
Wanadan amonowy	0,200 g

Aparatura

Kolba kulista z czterema szyjami	1 l
Wkraplacz	150 ml
Chłodnica zwrotna	
Mieszadło mechaniczne	
Zlewka	1500 ml
Lejek z dnem porowatym	
Koiba ssawkowa	
Łażnia wodna z lodem	

Do kolby kulistej z czterema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w miesznadło mechaniczne (1), chłodnicę zwrotną (2), termometr i wkraplacz, wlewa się 323 ml (420 g, 3,3 mola) 50-proc. ($d = 1,32$) kwasu azotowego. Kwas ogrzewa się prawie do wrzenia i dodaje wówczas 0,200 g wanadanu amonowego (3). Następnie, po włączeniu miesznadła, wkrapla się kilka (10—51) kropli cykloheksanolu (4). Reakcja nie rozpoczyna się natychmiast, lecz dopiero po krótkim (do 5 min) okresie indukcji. Z chwilą rozpoczęcia się wydzielania brunatnych tlenków azotu kolbę wstawia się do łaźni wodnej i chłodzi do temp. 55—60° (3). Utrzymując tę temperaturę wkrapla się z odpowiednią szybkością (5) cykloheksanol. Po dodaniu ok. 95% całej ilości cykloheksanolu usuwa się łaźnię wodną i dodaje resztę cykloheksanolu, utrzymując nadal temperaturę 55—60° (6). Następnie wygrzewa się mieszaninę reakcyjną w temp. 55—60° ciągle mieszając, aż do zaprzestania wydzielania się tlenków azotu. Mieszaninę wlewa się do zlewki i pozostawia w chłodnym miejscu do krystalizacji. Po ostygnięciu cieczy odsącza się ją lejkiem z dnem porowatym wydzielony krystaliczny osad kwasu adypinowego, przemywa 100—120 ml lodowatej wody i suszy na powietrzu. Otrzymany produkt ma t_t 146—149° (wydajność ok. 87 g).

Dalsze ilości kwasu adypinowego można otrzymać przez zagęszczenie ługu macierzystego i jego krystalizację. Całkowita wydajność surowego kwasu adypinowego wynosi 96—99 g (65—68% wyd. teor.).

W razie potrzeby surowy kwas adypinowy można przekrystalizować ze stęż. kwasu azotowego ($d = 1,42$). Temperatura topnienia przekrystalizowanego kwasu wynosi $151\text{--}152^\circ$ (7).

Kwas adypinowy tworzy bezbarwne jednoskośne pryzmaty o *tt.* 151—153°, *tw.* 216°₁₅. Dobrze rozpuszcza się w alkoholu, słabo — w zimnej wodzie.

U w a g i

1. Jeżeli zaniecha się mieszania, co raczej nie jest wskazane ze względu na niebezpieczeństwo wybuchu, należy użyć kolby poj. 2—3 l. Mieszanina powinna wtedy silnie wrzeć.

2. Ponieważ w czasie reakcji wydzielają się trujące tlenki azotu, reakcję należy prowadzić pod wyciągiem.

3. Reakcję można prowadzić również bez katalizatora, jednak wtedy temperatura reakcji powinna wynosić 85—90°.

4. Dodanie od razu większej porcji cykloheksanolu może spowodować wybuch.

5. Zwykle korki ulegają pod wpływem tlenków azotu dość szybko zniszczeniu, dlatego lepiej jest stosować korki azbestowe, które należy wykonać samemu ze sznurka lub papieru azbestowego i szkła wodnego.

6. W razie potrzeby należy zawartość kolby lekko ogrzać. Obniżenie temperatury powoduje krystalizację kwasu adypinowego.

7. Straty przy oczyszczaniu wynoszą zazwyczaj ok. 5%. Ługi pokrystalizacyjne, zawierające kwas azotowy, można użyć do następnych syntez. Kwas adypinowy można również przekrystalizować z 2,5-krotnej (wagowo) ilości wody lub z 50-proc. alkoholu. Wydajność jest jednak wtedy gorsza niż przy użyciu kwasu azotowego.

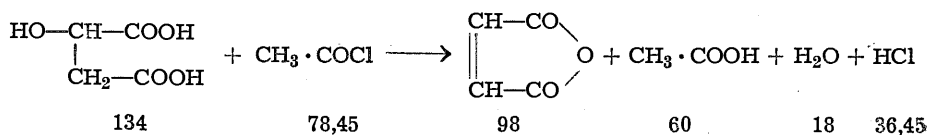
Metody otrzymywania. Opisaną powyżej metodę otrzymywania kwasu adypinowego podaje z różnymi zmianami wielu autorów, m. in. Silberman¹. Kwas adypinowy można również otrzymać przez utlenienie cykloheksanolu lub cykloheksanonu nadmanganianem potasu²⁻⁶.

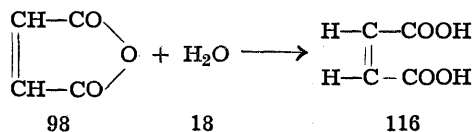
Literatura

1. Silberman E. N., Suworowa S. N., Smoljan S. N.: Żurn. Prikl. Chim. 29, 621 (1956).
2. Rosenlew E.: Ber. 39, 2202 (1906).
3. Mannich C., Hancu U. H.: Ber. 41, 575 (1908).
4. Blaise E. E., Kohler R.: Bull. soc. chim. [4] 5, 682 (1909).
5. Braun J., Lemke G.: Ber. 55, 3529 (1922).
6. Wagner E. C.: J. Chem. Education 10, 115 (1933).

11. Kwas maleinowy

Opracował J. Morawiec



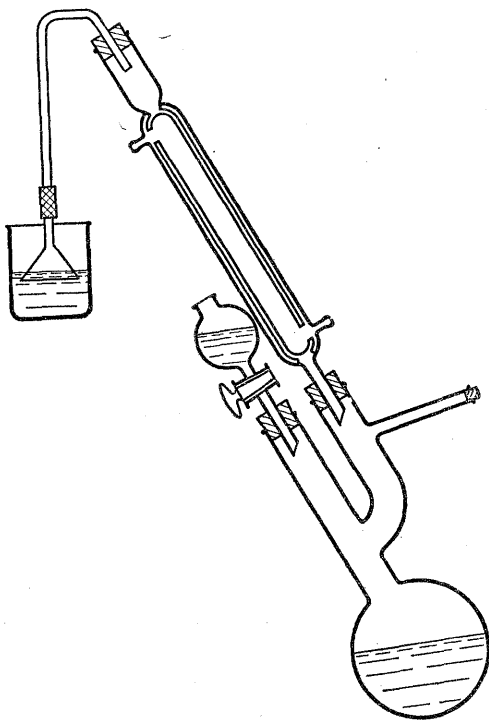
**Odczynniki**

Kwas jabłkowy (1)	67 g
Chlorek acetylu	85 ml (94,2 g)
Chloroform	50 ml

Aparatura

Kolba Cloisena	500 ml
Chłodnica Liebiga	
Zlewka	
Lejek szklany	
Łaźnia wodna	
Termometr	

Aparaturę zestawia się jak na rys. II-4. W kolbie destylacyjnej poj. 500 ml umieszcza się 67 g (0,5 mola) suchego kwasu jabłkowego a następnie wkrapla się ostrożnie 94,2 g (85 ml; 1,2 mola) czystego chlorku acetylu (2). Ażeby zapoczątkować reakcję, która dalej będzie samorzutnie, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się łagodnie na łaźni wodnej. Z chwilą rozpoczęcia reakcji zaczyna się wydzielać gazowy chlorowódor, a kwas jabłkowy stopniowo przechodzi do roztworu. Gdy wydzielanie się chlorowodoru ustaje zaczyna się mieszaninę reakcyjną ogrzewać. Ogrzewanie powinno trwać (w temperaturze wrzącej łaźni wodnej) ok. 90 min. Następnie aparaturę przystosowuje się do destylacji zwykłej i rozpoczyna destylację (3). Po osiągnięciu temp. 190° wypuszcza się wodę z chłodnicy i destyluje dalej. Należy zbierać frakcję wrzącą w temp. 195—200°. Po przekrystalizowaniu z chloroformu otrzymuje się 22 g bezwodnika maleinowego w postaci igieł.



Rys. II-4. Aparatura do syntezy kwasu maleinowego

W celu otrzymania kwasu maleinowego odparowuje się uzyskany bezwodnik z połową jego ilości (wagowo) wody na łaźni wodnej (4).

Wydajność kwasu maleinowego o *tt.* 143°C (5) 21,8 g (ok. 100% wyd. teor.).

U w a g i

1. Kwas jabłkowy otrzymuje się wg metody podanej przez W. D. Bancrofta i H. L. Davisa ¹.

2. Zbyt szybkie dodawanie chlorku acetylenu może spowodować wyrzucanie zawartości kolby na skutek bardzo gwałtownego przebiegu reakcji.

3. Początkowo destyluje niskowrzący przedgon, a następnie temperatura gwałtownie wzrasta do 190°.

4. Resztki wody zawarte w produkcie usuwamy w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

5. Temperatura topnienia czystego kwasu maleinowego zależy w znacznym stopniu od ogrzewania i waha się od 133° do 143°. Powolne ogrzewanie (ok. 20 min) daje tt. 133—134°, szybsze (ok. 10 min) 139—140°. Jeżeli próbkę kwasu wprowadzić do aparatu do oznaczania temperatury topnienia w temperaturze ok. 140°, to próbka topi się ostro w temp. 143°. Niskie temperatury topnienia otrzymywane przy powolnym ogrzewaniu należy przypisać temu, że powstaje wtedy pewna ilość bezwodnika maleinowego, która powoduje obniżenie temperatury topnienia.

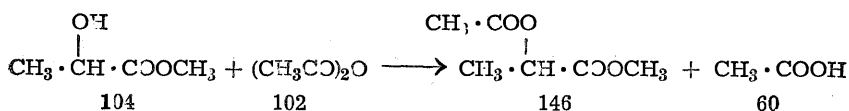
Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda opracowana została przez Anschütza ², cytuje ją również C. Weygand ³. Kwas maleinowy można również otrzymać przez katalityczne utlenienie aldehydu krotonowego ⁴, toluenu ⁵, chlorowanych węglowodorów ⁶, furfurułu ⁷, fenantrenu ⁸ lub benzenu ⁹.

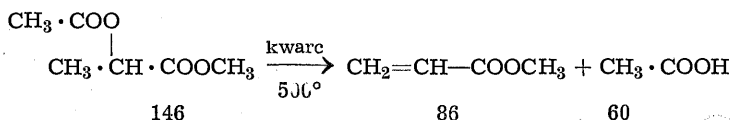
Literatura

1. Bancroft W. D., Davis H. L.: J. Phys. Chem. 35, 1253, 1624 (1931).
2. Anschütz R.: Ber. 14, 2791 (1881).
3. Weygand C.: Organisch-chemische Experimentierkunst, J. Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1948, str. 448.
4. Faith W. L., Schaible A. M.: J. Am. Chem. Soc. 60, 52 (1938).
5. Parks W. G., Yula R. W.: Ind. Eng. Chem. 33, 891 (1941).
6. Faith W. L.: Ind. Eng. Chem. 37, 438 (1945).
7. Nielsen E. R.: Ind. Eng. Chem. 41, 365 (1949).
8. Spaskij S. S.: Žurn. Prikl. Chim. 89, 447 (1956).
9. Sherwood P. W.: Petroleum Processing, 11, 82 (1956).

12. Akrylan metylu z mleczanu metylu

Opracował W. Trochimczuk



**Odczynniki**

Mleczan metylu	95 ml
Bezwodnik octowy	103 ml
Kwas siarkowy stęż.	0,2 ml
Węglan wapniowy	0,5 g
Eter fenylowy	25 g
Piasek	
Azot z butli	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Kolba kulista	500 ml
Chłodnica zwrotna (dł. 1 m)	
Wkrapłacz	
Termometr	
Zestaw do destylacji z kolumną Vigreux (dł. 50 cm)	
Rura żelazna ϕ 35 mm dług. 1 m (rys. II-5)	
Elektryczny piec rurowy	

A. α -Acetoksymleczan metylu

Kolbę kulistą z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną, wkrapłacz i termometr, umieszcza się w łaźni z lodem. Do kolby wlewa się 95 ml (104 g, 1 mol) świeżo przedestylowanego mleczanu metylu (1) oraz 0,2 ml stęż. kwasu siarkowego i wkrapla przez ok. 15 min 103 ml (112 g, 1,1 mola) bezwodnika octowego. Temperaturę utrzymuje się w granicach 40—60° przez oziębianie lodem.

Po 4 godz do kolby wprowadza się 0,5 g węglanu wapniowego, roztwór dekantuje od osadu i destyluje się z dodatkiem 10 g eteru fenylowego pod zmniejszonym ciśnieniem (tw. 85°_{31,5}) używając kolumny Vigreux dług. 50 cm.

Wydajność — ok. 135 g (93% wyd. teor. w przeliczeniu na mleczan metylu).

B. Akrylan metylu

Do rury żelaznej o ϕ 35 mm, dług. 1000 mm zakończonej cienką, żelazną rurką, wsypuje się nieco słuczki szkła Pyrex (lub kwarcowego), a następnie do 1/3 wysokości — piasek kwarcowy o średnicy ziarna ok. 1 mm (2). Rurę umieszcza się pionowo w piecu elektrycznym tak, aby 2/3 jej długości znajdowało się wewnątrz pieca. Górną część rury (szeroką) łączy się z wkrapłaczem i rurką doprowadzającą azot; dolną część — żelazną rurkę — z chłodzoną wodą kolbką kulistą poj. 500 ml (3) i długą chłodnicą zwrotną. Nie skroplone gazy odprowadza się do wyciągu (rys. II-5).

Rurę ogrzewa się do temp. 500° (4), przez aparaturę przepuszcza się słaby strumień azotu (ok. 150 ml/godz) wolnego od tlenu i wkrapla się 131 g (0,9 mola) α -acetoksymleczanu metylu z szybkością 5 ml/min.

Otrzymaną mieszaninę akrylanu metylu, kwasu octowego i nie przereagowanego α -acetoksymleczanu metylu destyluje się po dodaniu 15 g eteru fenyłowego przy użyciu kolumny Vigreux dł. 50 cm (5).

Frakcję wrzącą w temp. $79-84^{\circ}_{760}$ destyluje się ponownie przy użyciu kolumny rektyfikacyjnej i otrzymuje się czysty akrylan metylu o *tw.* $79-80,5^{\circ}$.

Wydajność — 61 g (80% wyd. teor. w przeliczeniu na α -acetoksymleczan metylu użyty do syntezy).

U w a g i

1. Mleczan metylu otrzymuje się z kwasu mlekowego i alkoholu metylowego¹.

2. Rozkład termiczny można także prowadzić na opłkach glinowych, otrzymuje się jednak niższe wydajności¹.

3. W kolbie należy umieścić 0,5 g hydrochinonu jako inhibitora polimeryzacji.

4. Pomiar temperatury przeprowadza się termoelementem umieszczonym wewnątrz pieca na wysokości

Rys. II-5. Aparatura do otrzymywania akrylanu metylu z mleczanu metylu

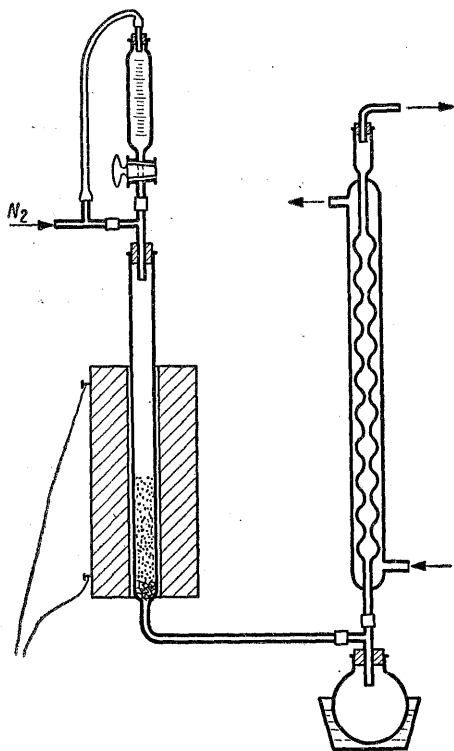
wypełnienia rury. Temperaturę należy utrzymywać w granicach $470-500^{\circ}$. Jej przekroczenie powoduje znaczne obniżenie wydajności.

5. Do mieszaniny destylacyjnej i do odbieralnika należy dodać nieco hydrochinonu.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda opracowana została wg Smitha i współpr.¹ oraz Burnsa i współpr.²

Akrylan metylu można również otrzymać z tlenku etylenu i cyjanowodoru³, z acetylenem, tlenkiem węgla i alkoholu metylowego⁴ oraz z ketenu i formaldehydu⁵.

Ogólne wiadomości o syntezie i własnościach akrylanu metylu podaje monografia Schildknechta⁶.



U w a g i

1. Do syntezy należy używać 95—100-proc. alkoholu, $d_4^{20} = 0,865—0,854$ g/cm³. Użycie alkoholu o mniejszym stężeniu powoduje znaczny spadek wydajności, ze względu na wprowadzenie do układu dodatkowej ilości wody, poza wytworzoną w czasie reakcji i związane z tym straty alkoholu na jej usunięcie wg składu azeotropu w % wag.:

Alkohol allilowy	9,2
Benzen	82,2
Woda	8,6

2. Jako katalizatorów można także używać: kwasu siarkowego¹, kwasu fosforowego², a także silnie kwaśnego kationitu fenolosulfonowego³.

3. Ester można także destylować w strumieniu powietrza. Otrzymuje się jednak produkt zabarwiony, a straty przy destylacji (zesmolenie) dochodzą do 20%.

4. Ftalan allilu jest monomerem do otrzymywania żywic poliestrowych (kontaktowych).

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda została opracowana przez Kardaszewą i współpr.⁴ z modyfikacją wg Yasushi i Keji⁵. Podobny sposób otrzymywania zamieszczony jest w pracy „Preparatyka organiczna”⁶.

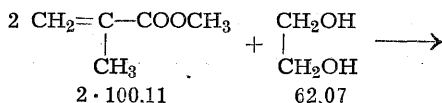
Ftalan allilu można także otrzymać z ftalanu metylu przez reestryfikację⁷ i przez działanie chlorkiem allilowym na sól sodową ftalanu jednollilowego⁸.

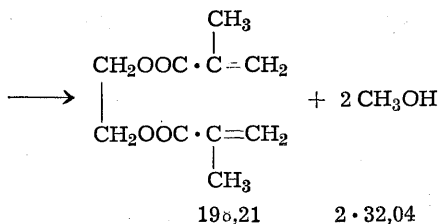
Literatura

1. Morgane J. K., Esterly A. R., Davies R. E.: pat. amer. 2 405 842.
2. Drinberg A. I., Fundler W. M., Zinner K. G.: Doklady 7-konf. Wysokomolekularnych Sojedinienij, Moskwa 1952, str. 83.
3. Trochimczuk W., Lindeman J.: Roczniki Chem. 31, 1321 (1957).
4. Kardaszew A. N., Leźniew I. S., Nuždina E. F.: Chim. Prom. 2, 5 (1945).
5. Yasushi Y., Keji O.: J. Chem. Soc. Japan, 56, 863 (1953).
6. Praca zbiorowa pod red. W. Polackkowej: Preparatyka organiczna, PWT. Warszawa 1954, str. 456.
7. Lynn L.: Modern Plastics, 31, 139 (1953).
8. Pollack M. A., Chemicek A. G.: pat. amer. 2 275 467.

14. Metakrylan glikolu

Opracował J. Lindeman



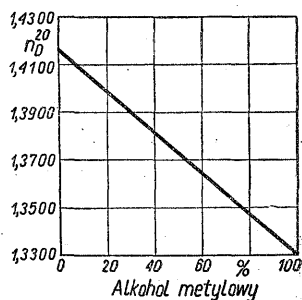
**Odczynniki**

Glikol etylenowy	93 g
Metakrylan metylu	600 g
Kwas siarkowy stęż. 98-proc.	5 g
Wodorowęglan sodowy	15 g
Azot z butli	
Siarczan magnezowy bezw.	

Aparatura

Zestaw do destylacji wg opisu na str. 49	
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	(300 ml)
Rozdzielacz	500 ml

93 g (1,5 mola) glikolu etylenowego przedestylowanego uprzednio pod zmniejszonym ciśnieniem (*tw.* 92—93°_{7,5}, $n_D^{20} = 1,4325$) oraz 600 g (6 moli) metakrylanu metylu (techn., inhibitowany) umieszcza się w kolbie poj. 1 l aparatu destylacyjnego opisanego na str. 49, rys. I-34. Po dodaniu 5 g stęż. 98-proc. kwasu siarkowego (ok. 0,05 mola) i 55 g (0,5 mola) hydrochloru boczny tubus kolby zamyka się korkiem zaopatrzonym w rurkę doprowadzającą azot z gazometru (1). Dopływ azotu reguluje się tak, aby szybkość nie przekraczała 10—15 pęcherzyków na minutę. Temperaturę łaźni powietrznej ogrzewającej kolbę doprowadza się do 140—150° i gdy ciecz zacznie wrzeć obserwuje temperaturę na główicy kolumny — kran regulujący stosunek orosienia jest zamknięty. Po pojawieniu się par w górnej części kolumny temperatura wskazywana przez termometr główicy szybko wzrasta, a następnie ustala się w pobliżu 65° (jest to temperatura wrzenia azeotropu alkoholu metylowego — metakrylan metylu). Wówczas włącza się ogrzewanie płaszcza i reguluje tak, aby termometr umieszczony w płaszczu wskazywał temp. 4—5° wyższą niż temperatura na główicy. Po ustaleniu się równowagi otwiera się nieco kran regulujący orosienie tak, aby stosunek ilości kropeł spływających z powrotem na kolumnę do ilości kropeł ściekających przez kran do chłodnicy był równy koło 10 : 1 (2). Destylat zbiera się w porcjach po 80—100 ml i oznacza w nich w przybliżeniu zawartość alkoholu metylowego mierząc współczynnik załamania refraktometrem Abbego. Zawartość alkoholu odczytuje się z wykresu (rys. II-6).



Rys. II-6. Zależność wartości współczynnika załamania światła od stężenia alkoholu metylowego w mieszaninie z metakrylanem metylu

Reakcję uważa się za zakończoną, gdy oddestyluje łącznie ok. 100—110 ml metanolu. Zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza poj. 500 ml i zobojętnia kwas siarkowy wodnym, nasyconym roztworem wodorowęglanu sodowego (100—150 ml. ok. 9-proc. roztworu) (3). Warstwa wodna powinna wykazywać po zobojętnieniu pH 7,5—8. Po oddzieleniu wody warstwę estru suszy się bezw. siarczanem magnezowym i dekantuje lub lepiej odsąca przez bibułę do kolby destylacyjnej poj. ok. 300—500 ml.

Destylację prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem (poniżej 5 mm Hg) odbierając przedgon wrzący w temp. do $92_{3,5}^{\circ}$ i właściwą frakcję 92—96° ($n_D^{20} = 1,4548$, $d_4^{20} = 1,0466$). Wydajność: 115—120 g (ok. 40% wyd. teor. w stosunku do glikolu) (4).

U w a g i

1. Stosuje się azot techniczny (z butli lub gazometru), z którego usunięto tlen. Metody oczyszczania azotu od domieszki tlenu patrz str. 102, uwaga 1.

2. W zasadzie stosunek orosienia powinien być w przybliżeniu równy ilości pólki teoretycznych kolumny destylacyjnej (18—20). Ze względu na możliwość polimeryzacji metakrylanu na wypełnieniu kolumny stosunek orosienia zmniejszono uzyskując w ten sposób skrócenie czasu destylacji kosztem pogorszenia zdolności rozdzielczej kolumny (razem z azeotropem destyluje metakrylan metylu).

3. Przy zobojętnianiu wydziela się dwutlenek węgla. Roztwór sody należy dodawać ostrożnie małymi porcjami unikając zbyt energicznego wytrząsania, gdyż powstające emulsje trudno się rozdziela.

4. Część metakrylanu metylu znajdującą się w destylacie można odzyskać. W celu oddzielenia alkoholu metylowego mieszaninę wytrząsa się w rozdzielaczu 2—3 razy z równą objętością wody, suszy warstwę estrową bezw. siarczanem magnezowym i po dodaniu 3% hydrochinonu poddaje destylacji pod normalnym ciśnieniem przy użyciu kolumny Vigreux dług. 60 cm. Przedgon wrzący w temp. do 95—97° oddziela się i zbiera właściwą frakcję wrzącą w temp. 100—101°.

Metody otrzymywania. W opisany powyżej sposób otrzymywali metakrylan glikolu White¹, Walling², Berlin i Bogdanow³ oraz Howe i Kitchener⁴.

Metakrylan glikolu można otrzymać również przez bezpośrednią estryfikację kwasu metakrylowego alkoholem metylowym⁵ oraz z chlorku metakrylu⁶.

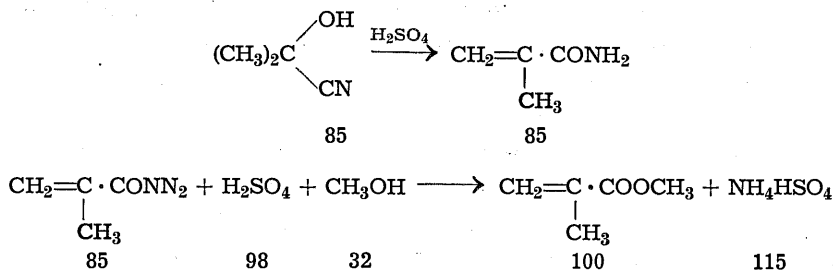
L i t e r a t u r a

1. White T. J.: Chem. Soc. 1943, 238.
2. Walling C.: J. Am. Chem. Soc. 67, 441 (1945).

3. Berlin A. A., Bogdanow I. F.: Żurn. Obszcz. Chim. 17, 1699 (1947).
4. Howe P. G., Kitchener J. A.: J. Chem. Soc. 1955, 2143.
5. Loschaek L., Fox T. G.: J. Am. Chem. Soc. 75, 3544 (1953).
6. Berlin A. A., Rubinowa E. F.: Zb. Stat. po Obszcz. Chim. tom II, 1953 r., str. 1554.

15. Metakrylan metylu

Opracował J. Ruciński



Odczynniki

Cyjanohydryna acetonu cz. (I)	170 g
Kwas siarkowy techn. 100-proc.	294 g
Alkohol metylowy, 70-proc. roztwór wodny	165 g
Hydrochinon	3,5 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	1 l
Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Termometr	
Wkraplacz	250 ml
Rozdzielacz	1 l
Chłodnica zwrotna	
Łaźnia olejowa	

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz i chłodnicę zwrotną umieszcza się 294 g (3 mole) kwasu siarkowego oraz 1,7 g hydrochinonu. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się 170 g (2 mole) cyjanohydryny acetonu z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej wahała się w granicach 60—80°. Po wprowadzeniu całkowitej ilości cyjanohydryny ogrzewa się zawartość kolby w łaźni olejowej do temp. 125—130° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1/2 godz. Następnie pozwala się ostygnąć cieczy do 90°, wkrapla 165 g 70-proc. roztworu metanolu i ogrzewa mieszaninę w temp. 90—95° w ciągu 3 godz.

Następnie oddestylowuje się ester z parą wodną (2), oddziela w rozdzielaczu, przemywa małą ilością nasyc. roztworu węgla sodowego oraz dwukrotnie po 100 ml wodą, suszy chlorkiem wapniowym i destyluje pod normalnym ciśnieniem (3).

Wydajność: 70 g (tw. 99—101°), co stanowi 35% wyd. teor. $n_D^{20} = 1,4150$ (4), (5).

U w a g i

1. Patrz prep. 24. Cyjanohydryna acetonu.
2. Przed rozpoczęciem destylacji wskazane jest wprowadzenie dodatkowej ilości inhibitora (1,7 g hydrochinonu).
3. Z roztworu wodnego oddzielonego po destylacji z parą wodną oraz z odrzuconych frakcji destylacyjnych można wyodrębnić dalsze ilości estru, jednakże w małej skali laboratoryjnej jest to nieopłacalne.
4. Oczyszczony w ten sposób metakrylan metylu może być przechowywany bez dodatku inhibitora w chłodnym miejscu (0—5°) pozbawionym dostępu światła. W przypadku konieczności magazynowania dużej ilości monomeru w ciągu długiego okresu czasu (np. przez 1 rok) trzeba metakrylan stabilizować hydrochinonem (1—2%), dbając jednocześnie o zapewnienie dostępu powietrza do powierzchni cieczy. W celu uwolnienia estru od stabilizatora należy go przedestylować stosując kolumnę rektyfikacyjną.
5. Monomer przeznaczony do polimeryzacji powinien zawierać co najmniej 97% metakrylanu metylu. Czystość produktu należy zbadać wg przepisu przytoczonego w części analitycznej (patrz str. 407).

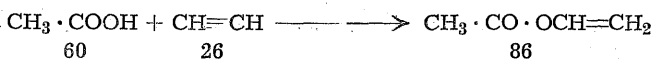
Metody otrzymywania. Metakrylan metylu otrzymuje się przez odwodnienie α -hydroksyzizomaślanu metylu za pomocą P_2O_5 ¹, $POCl_3$ ² lub kwasu chorosulfonowego³, a także przez działanie kwasu siarkowego i metanolu na cyjanohydrynę acetonu^{4,7}. Można go również otrzymać z kwasu α - lub β -chloroizomaśłowego⁵, z alkoholu α -metyloallilowego, aldehydu izomaśłowego lub z propylenu⁶ (metody fosgenowania).

Literatura

1. Pat. franc. 745 085, por. także D'Alelio G. F.: Kunststoff-Praktikum, C. Hanser Verlag München 1952, str. 89 oraz Preparatyka organiczna, PWT. Warszawa 1954, str. 840.
2. Pat. amer. 1 993 089.
3. Pat. ang. 409 733.
4. Pat. ang. 405 099, 419 457.
5. Pat. ang. 428 223.
6. Pat. amer. 2 028 012.
7. CIOS. XXVI, 63.

16. Octan winylu

Opracował B. Krajewski



Odczynniki

Acetylen techniczny z butli	135 l
Kwas octowy lod.	270 g
Beczownik octowy 90-proc.	75 g
Kwas fluorowodorowy 40-proc. cz.	11,5 g
Tlenek rtęciowy (żółty lub czerwony)	cz. 2,75 g
Kwas borowy wysuszony (I)	cz. 2,5 g
Octan sodowy wysuszony (I)	15 g
Kwas siarkowy	
Podchloryn sodowy	
Wodorotlenek sodowy	
Węgiel aktywny	
olej parafinowy	

Aparatura

Licznik gazowy	
Flaszka Wuifa z trzema szyjami	1 l
3 płuczki z porowatą przerodą szklaną	
2 kolumny absorpcyjne	
Kubek polietylenowy	200 ml
Wkraplacz	250 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Kolba sufonacyjna z trzema szyjami	750 ml
Termometr 0°—50°	
Lejek	
Zestaw do destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym	
Zestaw do destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym z kolumną Widmera	
Kolby stożkowe	

Oczyszczanie acetylenu

Zestaw do mierzenia i oczyszczania acetylenu składa się z licznika gazowego (mokrego lub suchego), zabezpieczenia ciśnieniowego oraz szeregu płuczek oczyszczających acetylen od fosforowodoru i arsenowodoru. Zabezpieczenie przed nadmiernym wzrostem ciśnienia stanowi flaszka Wuifa poj. 1 l z trzema szyjami. Dwie z nich zajęte są przez rurki wprowadzające i wyprowadzające gaz, a w środkowej umieszcza się rurkę wys. 1 m sięgającą do dna flaszki. Flaszkę wypełnia się do 1/3 olejem parafinowym. Poziom oleju w rurce wskazuje ciśnienie panujące w aparaturze.

Acetylen oczyszcza się przepuszczając gaz przez 3 płuczki z porowatą przegrodą szklaną napełnione: pierwsza 10-proc. kwasem siarkowym, druga — roztworem podchlorynu sodowego, zawierającego do 8 g chloru/l (2); trzecia — 10-proc. ługiem sodowym. Gaz suszy się przepuszczając go kolejno przez kolumny absorpcyjne ze stałym wodorotlenkiem sodowym i węglem aktywnym.

Tak oczyszczony acetylen nie zawiera ani arsenowodoru, ani fosforowodoru (nie czerni bibuły nasyconej 1-proc. roztworem azotanu srebrowego), i nadaje się do wszystkich syntez.

Przyrządzanie katalizatora

Do kubeczka poj. 200 ml z polietylenu wlewa się 11,5 g (0,23 moli) 40-proc. kwasu fluorowodorowego i energicznie mieszając zawartość kubka (mieszadło musi być z tworzywa sztucznego) wsypuje się porcjami 2,5 g

(0,04 mola) suchego kwasu borowego, a następnie 2,75 g (0,013 mola) tlenku rtęciowego. W celu związania wody wprowadzonej z kwasem fluorowodorowym skrapla się 44 g (41 ml, 0,39 mola) bezwodnika octowego. Reakcja tworzenia się katalizatora jest egzotermiczna, należy więc kubeczek umieścić w naczyniu z zimną wodą. Tempo wkraplania bezwodnika reguluje się tak, aby z katalizatora nie wydzielaly się białe dymy (co oznacza, że tempo wkraplania jest zbyt szybkie i temperatura mieszaniny przekracza 40°).

Octan winylu

Reakcję prowadzi się w kolbie sulfonacyjnej poj. 750 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym (3), termometr do + 50°, wlot acetyleny, odprowadzenie gazów poreakcyjnych i doprowadzenie katalizatora. Acetylen wprowadza się rurką sięgającą do dna kolby, gazy odlotowe wypuszcza się za okno. Katalizator wkrapla się z rozdzielacza. Aby uniemożliwić dostanie się acetyleny do katalizatora, co powoduje wytrącanie się serowatego osadu zatykającego przewody, rurkę doprowadzającą katalizatora wygina się na końcu w kształcie litery L i wylot jej umieszcza pod powierzchnią cieczy.

Należy mieć możliwość energicznego chłodzenia kolby.

Do kolby wlewa się 270 g (255 ml, 4,4 mola) lod. kwasu octowego i w celu związania wprowadzonej wody 31 g (29 ml, 0,27 mola) bezwodnika octowego. Energicznie mieszając wkrapla się 1/3 całości katalizatora, chłodzi zawartość kolby do temp. 15°, puszcza acetylen i wkrapla w sposób ciągły resztę katalizatora. Tempo dodawania katalizatora i acetyleny reguluje się tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej wahała się w granicach 15—25° i aby wprowadzać acetylen w małym nadmiarze, tzn. wtłaczać do reaktora trochę więcej acetyleny niż może się pochłonać. Dodanie za dużej ilości katalizatora powoduje zbyt szybkie reagowanie acetyleny, co z kolei wywołuje gwałtowny wzrost temperatury (4). Wprowadzenie całej ilości acetyleny 135 l (6,0 moli) powinno trwać ok. 2 godz.

Po skończonej reakcji, aby zubożyć katalizator, do kolby dodaje się 15 g wysuszonego octanu sodowego i przez 1/2 godz energicznie miesza. Po tym czasie należy mieszanie przerwać i poczekać aż osad opadnie, co trwa około 1 godz. Lepiej jednak pozostawić mieszaninę do następnego dnia. Zawartość kolby sączy się na lejku szklanym przez sączek z bibuły filtracyjnej.

Przesącz destyluje się zbierając frakcję wrzącą do temp. 117°, którą rektyfikuje się następnie na kolumnie Widmera zbierając:

przedgon tw.	20—71°
octan winylu tw.	71—73°

Otrzymuje się 250 g (270 ml, 2,9 moli) octanu winylu, co stanowi ok. 50% wyd. teoret. licząc na kwas octowy i bezwodnik. Dzięki niewielkiej

kwasowości otrzymanego monomeru można go przechowywać bez dodatku inhibitora.

Niedogony z destylacji i rektyfikacji można rozdzielić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem

kwas octowy *tw.* 18—22°
 dwuocetan etylidenu *tw.* 65—67₁₀°

U w a g i

1. Kwas borowy i octan sodowy należy suszyć do stałej wagi w temp. 105°, ubytek na ciężarze w przypadku kwasu borowego wynosi 30%, a octanu 40%.

2. Użycie bardziej stężonego podchlorynu może spowodować wybuch acetylenu.

3. Powierzchnię rtęci pokrywa się warstwą oleju parafinowego, mieśadło może być wykonane ze szkła.

4. W temperaturze niższej niż 15° synteza ustaje, w wyższej niż 25° reakcja przebiega w kierunku tworzenia się dwuoctanu etylidenu.

Metody otrzymywania. Oprócz opisanej powyżej metody otrzymywania octanu winylu w fazie ciekłej^{2,3} (ciecz-gaz) opracowano również metodę gazową. Proces prowadzi się w temp. 175—200° na kontakcie: octanach lub fosforanach cynkowych albo kadmowych, osadzonych na krzemionce. Uzyskano wydajności około 40%. Zaletą tej metody jest minimalna ilość produktów ubocznych (ok. 1%), wadą mała wydajność z jednostki objętości aparatury.

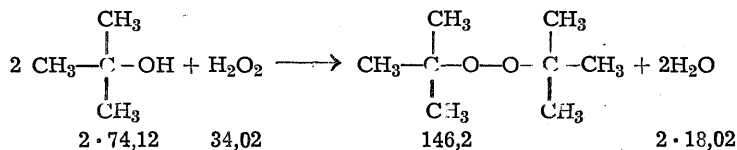
Metoda ta opisana dokładnie w pracy Blouta¹ jest trudna do przeprowadzenia w warunkach laboratoryjnych.

L i t e r a t u r a

1. Blout E., Hohenstein W., Mark H.: Monomers, Interscience Publisher, New York 1949.
2. Chudzyński St., Krajewski B.: Otrzymywanie octanu winylu, Sprawozdanie Instytutu Tworzyw Sztucznych 1953.
3. Morrison G. O., Shaw T. P. G.: Trans Elektrochem. Soc. 63, 425 (1933).

17. Nadtlenek III-rz.butylu

Opracował J. Lindeman



Odczynniki

Aparatura

Alkohol butylowy III-rz.	148 g
Nadtlenek wodoru 27-proc. (perhydrol)	84 g
Kwas siarkowy 70-proc.	90 g
Kwas siarkowy stęż.	256 g
Siarczan magnezowy bezw.	

Kolba kulista z trzema szyjami	750 ml
2 wkraplacze	200 ml
Rozdzielacz	1 l
Łaźnia wodna	
Mieszadło mechaniczne	

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się 148 g (2 mole) III-rz. alkoholu butylowego oraz 90 g (0,6 mola) 70-proc. kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu zawartości kolby na łaźni z mieszaniną oziębiającą do temp. -2° z dwóch wkraplaczy wkrapla się równocześnie przy energicznym mieszaniu w ciągu 90 min 256 g (2,5 mola) stęż. kwasu siarkowego ($d = 1,84$) oraz 84 g (0,66 mola) 27-proc. perhydrolu. Zawartość kolby miesza się następnie przez 2 godz, przenosi do rozdzielacza poj. 1 l, oddziela górną warstwę, przemywa ją 3 razy po 25 ml wody i suszy bezw. siarczanem magnezowym.

Wydaźność surowego produktu ok. 80—85 g (55—58% wyd. teor. w przeliczeniu na alkohol butylowy) $n_D^{20} = 1,3863$, $d_4^{20} = 0,795$ (1).

Preparat można przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem (*tw.* 12—13°₂₀), z łaźni wodnej o temp. 30—35°, chłodząc energicznie odbieralnik w mieszaninie oziębiającej i przepuszczając przez chłodnicę wodę chłodzoną lodem (2).

U w a g i

1. Surowy preparat jest dostatecznie czysty jako inicjator do polimeryzacji.

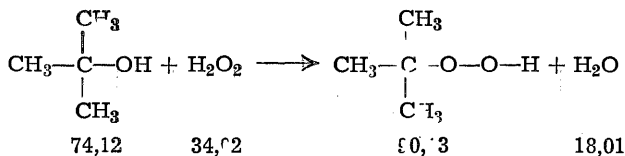
2. Nadtlenek III-rz. butylu jest stosunkowo trwały i czysty preparat nie zawierający wodoronadtlenku może być destylowany nawet pod normalnym ciśnieniem (*tw.* = 109—109,2°). Nadtlenek III-rz. butylu nie daje reakcji na nadtlenki.

Literatura

1. Milas N. A., Surgenor D. M.: J. Am. Chem. Soc. 68, 205 (1946).

18. Wodoronadtlenek III-rz.butylu

Opracował J. Lindeman



Odczynniki**Aparatura**

Alkohol butylowy III-rz.	74 g	Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Nadtlenek wodoru 27—30-proc. (perhydrol)		Wkraplacz	500 ml
Kwas siarkowy 70-proc.	140 g	Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem	
Węgiel magnezowy	5 g	Mieszadło mechaniczne	
		Łaźnia wodna	

W kolbie kulistej z trzema szyjami, poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne umieszcza się 140 g (86,5 ml 1 mol) 70-proc. kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu zawartości kolby w łaźni z lodem do temp. ok. 5° dodaje się 74 g (1 mol) III-rz. alkoholu butylowego (1), a następnie po ochłodzeniu do temp. 0° wkrapla powoli, stale mieszając, z wkraplacza 126 g (1 mol) 27-proc. perhydrolu. Temperatura w czasie wkraplania nie powinna przekroczyć 5°. Czas wkraplania wynosi ok. 30 min. Kolbę wyjmuje się następnie z łaźni z lodem i pozostawia na 12 godz w temperaturze pokojowej. Następnie zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza, oddziela górną warstwę, zubożoną zawiesziną 5 g węglanu magnezowego w 10 ml wody, przemywa małą ilością wody i suszy bezwodnym siarczaniem magnezowym.

Otrzymuje się ok. 70 g surowego produktu składającego się w ok. 2/3 z wodoronadtlenku butylu i z 1/3 nadtlenku III-rz. butylu.

Czysty wodoronadtlenek otrzymuje się przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem wyżej wrzącego nadtlenku butylu. W tym celu surowy produkt umieszcza się w kolbie destylacyjnej, (poj. 150 ml), zaopatrzonej w kolumnę rektyfikacyjną dług. 60—80 cm, i w chłodnicę dług. ok. 100 cm (3). Ze względu na lotność preparatu konieczne jest przepuszczanie przez chłodnicę wody oziębionej lodem oraz silne ochładzanie odbieralnika w mieszaniu lodu z solą. Kolbę destylacyjną ogrzewa się na łaźni wodnej o temperaturze ok. 30—35°. Nadtlenek butylu destyluje w temp. 12—13°₂₀. Wodoronadtlenek zanieczyszczony niewielką ilością nadtlenku butylu pozostaje w kolbie (2).

Wydajność: ok. 35—40 g 39—44% wyd. teor.

U w a g i

1. Czysty III-rz. alkohol butylowy topi się w temp. 25,5°; preparat najdogodniej jest stopić w słoiku przez ogrzanie na łaźni wodnej w temp. 30° i dawkować w postaci cieczy.

2. Ze względu na silnie wybuchowe własności wodoronadtlenku nie poleca się destylacji. W literaturze podano również inny sposób rozdzielania wodoronadtlenku od nadtlenku. Wodoronadtlenek ekstrahuje się z mieszaniny o temp. 10° 50-proc. roztworem wodorotlenku potasowego, z którego następnie wydziela się go po zakwaszeniu rozc. kwasem siarkowym.

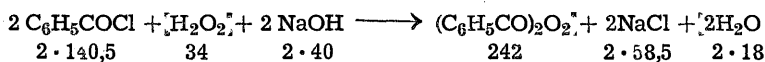
3. Aparaturę należy osłonić szybami ze szkła bezpiecznego lub przeprowadzić destylację pod wyciągiem.

Literatura

1. Milas N. A., Surgenor D. M.: J. Am. Chem. Soc. 68, 205 (1946).

19. Nadtlenek benzoilu

Opracował J. Lindeman



Odczynniki

Nadtlenek wodoru 40-proc. (3)	50 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 4n	30 ml
Chlorek benzoilu	25 ml

Aparatura

Zlewka 600 ml
2 wkraplacze 50 ml
Mieszadło mechaniczne
Łaźnia wodna z lodem
Lejek porcelanowy sitowy

Zlewkę poj. 600 ml zawierającą 50 ml (0,5 mola) 40-proc. nadtlenku wodoru wstawia się do łaźni z lodem i uruchamia mieszadło. Nad zlewką umieszcza się dwa wkraplacze. Pierwszy zawiera 30 ml (0,12 mola) 4n roztworu wodorotlenku sodowego, a drugi 30 g (25 ml, 0,2 mola) świeżo przedestylowanego chlorku benzoilu. Wodorotlenek sodowy i chlorek benzoilu wkrapla się równocześnie do nadtlenku wodoru tak, aby temperatura nie przekroczyła 5—8°, a roztwór pozostawał stale słabo zasadowy wobec lakmusu. Po wdropleniu zawartości wkraplaczy roztwór miesza się przez ok. 0,5 godz, a następnie wytrącony biały osad nadtlenku (1) odsącza na bibule w małym porcelanowym lejku sitowym, myje małą ilością wody (ok. 30 ml) i suszy w temperaturze pokojowej na bibule (2).

Wydajność (3) ok. 12 g (55% wyd. teor.).

U w a g i

1. Nadtlenek benzoilu, podobnie jak inne nadtlenki organiczne, jest związkiem nietrwałym, przy ogrzaniu lub uderzeniu rozkłada się wybuchowo. W związku z tym należy zachować odpowiednie środki ostrożności. W laboratorium zaleca się przechowywać niewielkie ilości preparatu w ciemnych słoikach zamkniętych nakrętką bakelitową lub zwykłym korkiem (nie szlifowanym ze względu na możliwość zatarcia).

2. Według podanego przepisu otrzymuje się stosunkowo czysty preparat, który może być stosowany np. do inicjowania polimeryzacji bez dodatkowego oczyszczania. Przez rozpuszczenie w temperaturze pokojowej w chlo-

roformie i wytrącenie alkoholem metylowym (2 obj. na 1 obj. chloroformu) można otrzymać preparat o *tt.* 106° (z rozkładem). Ze względu na możliwość wybuchowego rozkładu **nie wolno** krystalizować nadtlenu benzoilu z gorącego chloroformu.

Zawartość grup nadtlenkowych w nadtlenu benzoilu można oznaczyć w następujący sposób:

próbkę ok. 0,1 g odważoną z dokładnością do 0,0001 g rozpuszcza się w kolbie stożkowej z korkiem szlifowanym poj. 250 ml w 10—20 ml świeżo destylowanego bezwodnika kwasu octowego. Do kolbki dodaje się 1 g sproszkowanego, odważonego na wadze technicznej jodku potasu i pozostawia na 10—20 min. Po dodaniu 50—75 ml wody i starannym wymieszaniu wydzielony wolny jod miareczkuje się 0,1 n tiosiarczanem sodu wobec skrobii. 1 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpowiada 0,0121 g nadtlenu benzoilu.

3. Wydajność w znacznym stopniu zależy od stężenia użytego nadtlenu wodoru. Handlowe preparaty zawierają często tylko 20—30% H_2O_2 . Można je zateżyc przez ostrożne oddestylowanie części wody pod zmniejszonym ciśnieniem (6—8 mm Hg) w bardzo starannie umytej aparaturze do destylacji próżniowej, zaopatrzonej w kolumnę rektyfikacyjną dług. ok. 50 cm.

Oznaczenie zawartości nadtlenu wodoru należy wykonać metodą podaną w podręczniku analizy technicznej¹.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda opracowana została przez Pechmana², cytuje ją również podręcznik Vogla³. Nadtlenek benzoilu można również otrzymać z chlorku benzoilu i nadtlenu sodowego w bezwodnym toluenie^{4,5}. Ogólne informacje o syntezie i właściwościach nadtlenuków podane są w monografiach Tobolsky'ego⁶ i Machu⁷ oraz w encyklopedii Kirk—Othmera⁸.

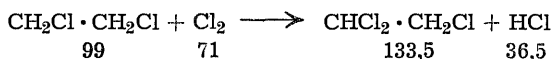
Literatura

1. Praca zbiorowa. Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym; t. III, PWT. Warszawa 1955, str. 380.
2. Pechman H., Vanino L.: Ber. 27, 1511 (1894).
3. Vogel A. I.: Practical Organic Chemistry, Longmanns — Green Co., London 1954, str. 765.
4. Gambarian S.: Ber. 42, 4004 (1909).
5. Swain G. C., Stechmayer W. H., Clarke J. T.: J. A. Chem. Soc. 72, 5427 (1950).
6. Tobolsky A. V., Mesrobian R. B.: Organic peroxides, Interscience Publishers Inc. New York 1954.
7. Machu N.: Das Wasserstoffsperoxyd und die Perverbindungen, Springer Verlag Wien 1951.
8. Kirk R. E., Othmer D. F.: Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers Inc. Vol. 10, str. 58.

20. Chlorek winylidenu

Opracował J. Krzywicki

A. 1, 1,2-Tróchloroetan



Odczynniki

Aparatura

1,2-Dwuchloroetan techn.	1 l	Kolba kulista z trzema szyjami (1) 2 l
Chlor z butli		Bełkotka Schotta
Kwas siarkowy techn.		Termometr 0—100°
Wodorotlenek sodowy techn.		3 płuczki
Tiosiarczan sodowy techn.		Zestaw do destylacji pod normalnym ciśnieniem
Chlorek wapniowy bezwodny		

W kolbie trójszynej (1) zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i bełkotkę, umieszcza się 1 l świeżo przedestylowanego 1,2-dwuchloroetanu, uprzednio osuszonego bezw. chlorkiem wapniowym. Zawartość kolby ogrzewa się do temp. 55—60° i przepuszcza chlor (2) z butli poprzez płuczkę zawierającą stęż. kwas siarkowy. Szybkość przepływu chloru należy tak regulować, aby temperatura cieczy utrzymywała się w granicach 67—70° (3). Uchodzące z chłodnicy gazy należy skierować do wyciągu poprzez dwie szeregowo połączone płuczki, z których pierwsza zawiera 20-proc. wodorotlenek sodowy, druga zaś 10-proc. roztwór tiosiarczanu sodowego. Po upływie 6 godz, licząc od momentu rozpoczęcia reakcji (3), przerywa się dopływ chloru i chłodzi zawartość kolby do temperatury otoczenia.

Otrzymaną mieszaninę chloropochodnych etanu (4) poddaje się destylacji, zbierając frakcję wrzącą w temp. 112,5—114,5°.

Wydajność reakcji przekracza 50% wyd. teor. w stosunku do 1,2-dwuchloroetanu; *tw.* czystego produktu 113,5°.

U w a g i

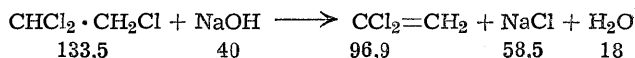
1. Szkło, z którego wykonana jest kolba, powinno przepuszczać możliwie łatwo promienie świetlne w obszarze nadfioletu.

2. Podczas przepuszczania chloru należy kolbę naświetlać lampą rtęciową lub bezpośrednimi promieniami światła słonecznego. Z tego względu najdogodniejsze jest ogrzewanie kolby za pomocą promiennika podczerwieni.

3. Reakcja chlorowania jest egzotermiczna, jednak samorzutny wzrost temperatury cieczy występuje dopiero po zaabsorbowaniu określonej ilości chloru. Temperaturę środowiska reakcji można więc regulować szybkością przepływu chloru, a ponadto ogrzewaniem lub chłodzeniem kolby.

4. Oprócz głównego produktu reakcji (*tw.* 113,5°) mieszanina zawiera następujące składniki: 1,2-dwuchloroetan (*tw.* 89,5°); 1,1,1-trójkloroetan (*tw.* 74,1°); 1,1,1,2-czterochloroetan (*tw.* 125,2°) oraz 1,1,2,2-czterochloroetan (*tw.* 146,2°).

B. Chlorek winylidenu



Odczynniki

1,1,2-Trójkloroetan (*tw.* 113—114°) 100 g
Wodorotlenek sodowy ch. cz. 10-proc.
roztwór wodny 300 ml
Azot z butli
Roztwór do absorpcji tlenu (1)

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 1 l
Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym
Nasadka dwudrożna
Termometr
Wkrapłacz
Chłodnica zwrotna 6-kulkowa
Chłodnica spiralna
2 odbieralniki
Łaźnia wodna
Łaźnia z mieszaniną oziębiającą
Płuczka do absorpcji tlenu

Do kolby kulistej z trzema szyjami umieszczonej w łaźni wodnej i wyposażonej w termometr, mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, rurkę odprowadzającą azot oraz nasadkę połączoną z wkrapłaczem i pionowo ustawioną chłodnicą kulkową wprowadza się 300 ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. U wylotu chłodnicy zwrotnej zakłada się termometr oraz rurkę odprowadzającą gazowe produkty reakcji do chłodnicy spiralnej (chłodzonej wodą), a następnie do dwóch połączonych szeregowo odbieralników, ustawionych w mieszaninie oziębiającej (−15°) (2).

Przygotowaną w opisany sposób aparaturę przepłukuje się (po uruchomieniu mieszadła) azotem, doprowadzanym z butli poprzez płuczkę napełnioną roztworem absorbującym tlen (1). Jednocześnie podnosi się temperaturę łaźni wodnej do 50°. Po osiągnięciu temperatury 50° i zmniejszeniu strumienia przepływającego azotu wkrapla się 100 g (0,75 mola) świeżo przedestylowanego trójkloroetanu początkowo szybko (można od razu wprowadzić ok. 1/4 całkowitej ilości) a potem w takim tempie, aby utrzymać równomierny przebieg zapoczątkowanej reakcji, którą można obserwować dzięki widocznym pęcherzykom wydzielającego się chlorku winylidenu. Pod koniec procesu, trwającego łącznie ok. 4 godz., podnosi się temperaturę wewnątrz kolby do 70° (3). Otrzymany chlorek

wynylidenu poddaje się destylacji pod normalnym ciśnieniem w atmosferze azotu (4) zbierając frakcję wrzącą w temp. 31—32°.

Wydajność: 58 g (86% wyd. teor. w stosunku do 1,1,2-tróchloroetanu) (5).

U w a g i

1. Można zastosować w tym celu roztwór 20 g KOH w 100 ml wody, zawierającej 2 g β -antrachinonosulfonianu sodowego oraz 15 g techn. podsiarczyny sodowego.

2. Aparatura powinna być całkowicie szczelna, gdyż chlorek winylidenu jest palny i w mieszaninie z powietrzem łatwo wybucha. Od wylotu drugiego z kolei odbieralnika należy poprowadzić rurkę do przewodu wentylacyjnego.

3. Czynnikiem warunkującym otrzymanie produktu nie zawierającego wody i innych zanieczyszczeń jest temperatura w górnej części deflegmatora (chłodnicy kulkowej), która w czasie trwania reakcji powinna wynosić 32—35°. Przy odpowiednim uregulowaniu szybkości wkraplania tróchloroetanu oraz temperatury łaźni wodnej wystarcza chłodzenie powietrzem, a dopiero pod koniec procesu należy wprowadzić do płaszcza chłodnicy zimną wodę. Znacznie dogodniejsze jest jednak zastosowanie termostatu wodnego (35°) z wymuszonym obiegiem wody.

4. Do destylacji można zastosować tę samą aparaturę, albo zmieniając kolbę z trzema szyjami na kolbę kulistą bez mieszałki, wkraplacza i nasadki. W procesach produkcyjnych oprócz rektyfikacji stosuje się kolejno przemylanie produktu wodnymi roztworami siarczanu żelazawego, kwasu siarkowego i wodorotlenku sodowego. Po osuszeniu przepuszcza się monomer przez wieże napełnione żelazem krzemionkowym¹. Wszystkie czynności przeprowadzane są w atmosferze azotu, z uwagi na możliwość utlenienia chlorku winylidenu do fosgeny. W małej skali laboratoryjnej udaje się otrzymywanie chlorku winylidenu w atmosferze powietrza zarówno wg opisanego wyżej sposobu, jak też i przez reakcję 1,1,2-tróchloroetanu z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego².

5. Oczyszczony w ten sposób monomer może być przechowywany w ciemności nawet bez dodatku inhibitora, ale wystawiony na działanie światła słonecznego już po kilku minutach ulega zmianie. Jeżeli zachodzi konieczność przechowywania chlorku winylidenu w ciągu dłuższego okresu czasu, to należy go stabilizować hydrochinonem (1%) i umieszczać w chłodnym miejscu (−10°) pozbawionym dostępu światła.

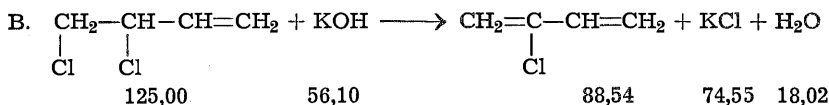
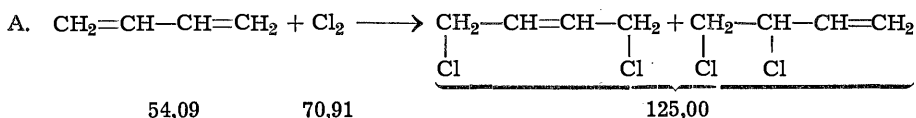
Metody otrzymywania. Chlorek winylidenu otrzymuje się z 1,1,2-tróchloroetanu pod działaniem alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego², alkoholowego lub wodnego roztworu amoniaku³, wodnego roztworu wodorotlenku jodowego lub wapniowego^{1,4}.

Literatura

1. BIOS. Fin. Rep. 1478.
2. D'Alelio G. F.: Kunststoff — Praktikum. C. Hanser Verlag. München 1952, str. 110.
3. Huntress E. H.: Organic Chlorine Compounds, J. Wiley. London 1948, str. 520.
4. BIOS. Fin. Rep. 734.

21. Chloropren (2-chlorobutadien-1,3)

Opracował T. I. Rabek



Odczynniki

Butadien-1,3 techn.	
Chlor techn. z butli	
Wodorotlenek sodowy techn., 10-proc. roztwór	250 ml
Alkohol etylowy (65 g)	80 ml
Wodorotlenek potasowy	60 g
Hydrochinon	0,5 g
Pirogalol	0,5 g

Aparatura

Aparatura do chlorowania
 Aparatura do dystalacji pod zmniejszo-
 nym ciśnieniem
 Aparatura do syntezy chloroprenu

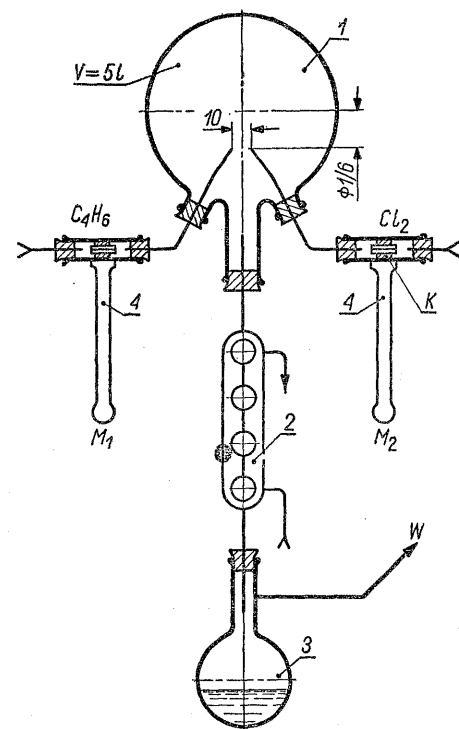
1. Aparatura do chlorowania gazowego butadienu (rys. II-7) składa się z kolby kulistej 1 poj. 5 l, zaopatrzonej w dwa boczne tubusy ustawione pod kątem 60°, przez które wprowadza się do wnętrza rurki surowce gazowe. Rurki te są wygięte na końcach w ten sposób, że kąt między nimi wynosi 90°. Ustawia się je tak, aby odległość otworów wylotowych wynosiła 10 mm i aby znajdowały się one na wysokości 1/6 średnicy kolby, licząc od osi (p. rys. II-7). Wymiary te ustalono jako najkorzystniejsze dla uzyskania maksymalnej wydajności chlorowania. Kolba do chlorowania połączona jest z długą chłodnicą kulkową 2 (co najmniej 10-kulkowa) prowadzącą do kolby destylacyjnej poj. 500 ml, służącej jako odbieralnik 3. Boczną rurkę odbieralnika łączy się z płuczkami (jedna lub dwie) zawierającymi 10-proc. roztwór wodorotlenku sodowego do absorbowania niewielkich ilości chlorowodoru powstającego jako produkt uboczny podczas chlorowania. Zamiast absorbowania chlorowodoru można bez-

pośrednio odprowadzać do wyciągu lub na zewnątrz laboratorium. Surowce gazowe (butadien i chlor) dawkuje się za pomocą przepływomierzy 4, których konstrukcja uwidoczniona jest na rys. II-7.

2. Aparatura do wydzielania 1,2- i 1,4-dwuchlorobutenów jest typową aparaturą destylacyjną, połączoną z kolumną rektyfikacyjną wypełnioną pierścieniami Raschiga, dług. odpowiadającej 5—10 półkom teoretycznym. Głowica kolumny powinna umożliwiać uregulowanie refluksu w stosunku

od 1 : 1 do 1 : 15. Aparat wyposażony jest w odbieralnik pozwalający na odbieranie dowolnej ilości frakcji pod zmniejszonym ciśnieniem. Kolba destylacyjna poj. 3—5 l. Urządzenie łączy się z pompką wodną szklaną lub winidurową (3). Poszczególne części aparatury połączone są za pomocą szlifów.

3. Aparatura do syntezy chloroprenu zbudowana jest z kulistej kolby z trzema szyjami poj. 750 ml, zaopatrzonej w uszczelnione hydraulicznie mieszadło skrzydełkowe (100 obr/min). W jednej z bocznych szyj kolby umieszcza się chłodnicę zwrotną dług. co najmniej 60 cm, przez którą przepuszcza się wodę o temp. 60—65°. Chłodnica zwrotna łączy się z chłodnicą destylacyjną dług. co najmniej 100 cm, ochładzaną możliwie zimną wodą (5—10°) i odbieralnikiem zanurzonym w lodzie. W drugiej szyję kolby reakcyjnej wstawia



Rys. II-7. Aparatura do chlorowania gazowego butadienu

się termometr (0—100°) tak głęboko, aby zbiornik rtęciowy zanurzony był w masie reagującej. W szyi z termometrem umieszcza się dodatkowo w drugim otworze korka zamykającego wkraplacz poj. 100 ml z podziałką co 5 ml.

A. Chlorobuteny

Do kolby wprowadza się gazowy butadien (4) z szybkością 1,25 mol/godz (67,5 g). Po kilku minutach, gdy powietrze jest już całkowicie wyparte z aparatu (5) rozpoczyna się wprowadzanie gazowego chloru z szybkością 1,52 mol/godz (108,0 g, 121,5% wyd. teor.). Reakcja zachodzi tak szybko,

że zawartość kolby pozostaje bezbarwna i nagrzewa się do temp. 60—75°, utrzymując się stale przy tej wielkości. U dołu chłodnicy 2 do odbieralnika 3 spływa bezbarwny produkt chlorowania. Wydzielający się w niewielkiej ilości gazowy chlorowódor absorbowany jest bez reszty w płuczce z 10-proc. roztworem wodorotlenku sodowego.

Wydajność surowego produktu chlorowania wynosi 165—175 g/godz (6).

Surowy produkt chlorowania, zawierający rozpuszczone niewielkie ilości nie przereagowanego butadienu oraz chlorowodoru, ogrzewa się przez 1 godz w aparaturze do syntezy chloroprenu z uruchomionym mieszałem w celu wydzielenia rozpuszczonych gazów (7). Następnie odgazowany produkt surowy destyluje się w opisanej aparaturze destylacyjnej pod ciśnieniem 40—44 mm Hg (8) zbierając następujące frakcje:

1. przedgon o *tw.* 40°₄₀,
2. frakcję zawierającą 1,2-dwuchlorobuten-3 o *tw.* 40—45°₄₀.
3. frakcję zawierającą 1,4-dwuchlorobuten-2 i pozostałość, która po ostudzeniu krystalizuje po kilku dniach od wydzielonego 1,2,3,4-czterochlorobutanu, o *tw.* 70—76°₄₀.

Wydajność wynosi 185—208 g (80—90% wyd. teor.) dwuchlorobutenów na 100 g wyjściowego butadienu (6), z czego 102—114 g (55% mieszaniny) 1,4-dwuchlorobutenu-2 i 74—93 g 1,2-dwuchlorobutenu-3 (9).

Jeśli kolumna rektyfikacyjna była dostatecznie sprawna, to można użyć surowy rektyfikat do następnej operacji syntezy chloroprenu. Wykrystalizowany 1,2,3,4-czterochlorobutan można po odsączeniu od pozostałości destylacyjnej oczyścić przez przekrystalizowanie z chloroformu i otrzymać produkt o *tt.* 72—73°.

Wydajności zmienne (3).

B. Chloropren

Do 63 g (82 ml, 1,4 mol) 96-proc. etanolu, przy mieszaniu dosypuje się 60 g (1,07 mol) sproszkowanego wodorotlenku potasowego (10). Gdy mieszanina przybierze postać jednorodnej zawiesiny i wykazuje temperaturę 35°, należy w ciągu 2 min wkropić 125 g (109 ml, 1,00 mol) 1,2-dwuchlorobutenu-3. Po upływie 4—6 min od wkroplenia temperatura mieszaniny szybko podnosi się do 75° wskutek energicznej samorzutnej reakcji i wówczas należy reaktor ogrzać w łaźni wodnej o temp. 70° tak, aby temperatura reagującej mieszaniny osiągnęła 85° w ciągu 3 min. W tej temperaturze utrzymuje się mieszaninę przez 30 min (11). Powstający chloropren destyluje razem z pewną ilością alkoholu do odbieralnika, do którego poprzednio dodano 0,5 g hydrochinonu.

Otrzymany destylat surowy poddaje się ponownej rektyfikacji przez krótką kolumnę (Ø 20—30 mm, wysokość 100—150 mm, głowica do oro-

sienia, wypełnienie pierścieniami szklanymi o średnicy 4—5 mm) zbierając frakcję wrzącą, pod ciśnieniem normalnym w temp. 58—62° do odbieralnika zawierającego 0,5 g pirogalolu.

W kolbie destylacyjnej pozostaje reszta etanolu i nie przereagowany 1,2-dwuchlorobuten-3 w małych ilościach; dalszą ilość 1,2-dwuchlorobutenu-3 można uzyskać z pozostałego w kolbie reakcyjnej produktu przez rozpuszczenie wodorotlenku potasowego w 500—800 ml wody i oddzielenie w rozdzielaczu. Po przedestylowaniu regenerowany 1,2-dwuchlorobuten-3 może być ponownie użyty do syntezy chloroprenu. Wydajność chloroprenu wynosi 46—49 g (52—56% wyd. teor.) na 1 mol (125 g) 1,2-dwuchlorobutenu-3 (12) (13).

U w a g i

1. Jeśli kolba do chlorowania wykonana jest np. z Pyrexu lub szkła uwiolowego, wówczas chlorowanie może być prowadzone przy naświetlaniu długim promieniowaniem ultrafioletowym. Dla chlorowania butadienu opisanym sposobem nie ma to wielkiego znaczenia, ale ważne jest w przypadku innych reakcji tego typu przeprowadzanych w fazie gazowej.

2. Średnice kapilar pomiarowych dobiera się doświadczalnie dla założonego przepływu gazów. Długość kapilar powinna wynosić 25 mm. Zależność pomiędzy objętością v_{pT} (pod ciśnieniem p mierzonym przed kapilarą i w absolutnej temperaturze T) i spiętrzeniem cieczy manometrycznej w mm Hg istnieje następująca zależność:

$$v_{pT} = K \cdot \sqrt{H}$$

gdzie:

K — „stała” kapilary charakterystyczna dla danego gazu,

H — spiętrzenie na manometrze aparatu.

Wykres tej zależności w układzie współrzędnych logarytmicznych jest linią prostą z czego wynika, że przyrząd można cechować przez wyznaczenie tylko dwóch punktów doświadczalnych.

Przeptywomierz tego typu można cechować przy pomocy innego gazu (np. powietrza) i przeliczyć na dowolny gaz stosując następujące równanie:

$$K_g = \frac{K_p \cdot \sqrt{\gamma_p}}{\sqrt{\gamma_g}}$$

gdzie:

K_g i K_p — „stałe” kapilary pomiarowej dla powietrza i danego gazu,

γ_p i γ_g — ciężar właściwy powietrza i gazu w tej samej temperaturze T i pod ciśnieniem p .

3. Ze względu na korodujące działanie chlorowodoru nie można stosować pompki wodnej metalowej lub pompy olejowej. Oczyszczanie ga-

zów odlotowych w wieży lub płucze z alkaliarni niewiele pomaga i jest niepotrzebne.

4. Do syntezy można stosować techn. butadien. Zależnie od czystości surowca, wydajności produktów chlorowania mogą być bardzo różne. Przy użyciu bardzo zanieczyszczonego techn. butadienu poniżej 90% zawartości C_4H_6 , nie nadającego się do polimeryzacji na kauczuki, otrzymuje się tylko duże ilości chlorowanych produktów ubocznych i zwiększa się znacznie zużycie taniego technicznego chloru. Produkty uboczne i wyżej chlorowane mają temperatury wrzenia znacznie różniące się od dwuchlorobutenów, które w ten sposób można otrzymać w stanie czystym, niezależnie od procentowej zawartości butadienu w surowcu wyjściowym.

5. Jakkolwiek obecność powietrza podczas chlorowania nie grozi niebezpieczeństwem, to jednak proces nie przebiega wówczas prawidłowo i dlatego należy unikać rozcieńczania butadienu dużą ilością gazów obcych.

6. Przy chlorowaniu butadienu stosuje się zwykle niewielki nadmiar gazowego chloru, który chloruje domieszki z wydzieleniem chlorowodoru. Jednocześnie nie można całkowicie uniknąć dalszego chlorowania już powstałych dwuchlorobutenów do 1,2,3,4-czterochlorobutanu.

7. Surowy produkt chlorowania, mimo stosowania nadmiaru chloru, zawsze zawiera rozpuszczone gazy, jak chlorowódór i butadien, które przeszkadzają przy następnej destylacji i rozdzielaniu. Dlatego przed destylacją należy odgazować produkt przez ogrzewanie, jak podano, w aparaturze do chloroprenu (szybciej) lub bezpośrednio w aparaturze destylacyjnej (znacznie wolniej i dłużej).

8. Rektyfikację należy prowadzić w możliwie niskiej temperaturze ze względu na istniejącą równowagę między 1,4-dwuchlorobutenem-2 i 1,2-dwuchlorobutenem-3. W stanie równowagi w temp. 20° 70% stanowi 1,4-dwuchlorobuten-2 i 30% 1,2-dwuchlorobuten-3. Dodatek 1% bezw. chlorku cynkowego działa katalitycznie na szybkość ustalania się równowagi. Ponieważ w danym przypadku 1,2-dwuchlorobuten jest potrzebny, należy zachować odpowiednie środki ostrożności, aby nie zmniejszać wydajności przez izomeryzację.

9. Wydajność dwuchlorobutenów zależna jest od składu butadienu, podczas gdy stosunek otrzymanych izomerów od warunków chlorowania. W danym przypadku mieszanina jest niestabilna i może izomeryzować samorzutnie (patrz 8).

10. Stały wodorotlenek potasowy w pastylkach najlepiej mleć na proszek na młynku do kawy zbierając proszek w uszczelnionym od dostępu wilgoci naczyniu. Dopuszczalna zawartość wilgoci w użytym KOH nie powinna przekraczać 10%.

11. Reakcja zaczyna się z opóźnieniem 4—6 min i przebieg jej jest bardzo gwałtowny. Z tego względu należy stosować dostatecznie duże

reaktory, aby mieszanina nie wykpiiała. Burzliwy przebieg reakcji zakończy się po upływie 15 do 25 min od chwili wprowadzenia 1,2-dwuchlorobutenu-3. Z tych względów opanowanie reakcji dla większych partii niż podano natrafia na trudności, powodujące zmniejszenie wydajności chloroprenu.

12. Przy szybkim i prawidłowym przeprowadzeniu reakcji syntezy w reaktorze nie powinien w ogóle powstawać polimer chloroprenu. Jeśli mimo ostrożności powstanie w niewielkich ilościach 0—7 g, to można go odzyskać po rozpuszczeniu pozostałości w wodzie i odsączenie. Należy pamiętać, że chloropren bardzo łatwo polimeryzuje i przechowywanie go przez dłuższy czas jest utrudnione; dlatego dalsza jego przeróbka powinna nastąpić wkrótce po syntezie.

Chloropren jest silnie trujący i przy pracy z nim należy zachować odpowiednie środki ostrożności.

13. Własności produktów:

1,2-dwuchlorobuten-3 *tw.* 43—44°₄₀, n_D^{20} 1,4205 (1,4641) d_4^{16} = 1,145 pH = 4,2

1,4-dwuchlorobuten-3 *tw.* = 75—76°₄₀, n_D^{20} = 1,4888

2-chlorobutadien-2,3 (chloropren) *tw.* = 59°₇₆₀ n_D^{20} = 1,4572 d_4^{20} = 0,9580

Metody otrzymywania. Opisana metoda chlorowania butadienu stosowana już była przez Taylora¹. Podany przepis stanowi jej modyfikację opracowaną przez autora². Powstawanie chloroprenu z dwuchlorobutenu podał Pudowik³. Opisana metoda stanowi znaczną jej modyfikację, dającą lepsze wydajności i bardziej czysty produkt⁴. Chloropren ważny surowiec dla przemysłu syntezy kauczuku chloroprenowego otrzymuje się zazwyczaj przez przyłączenie chlorowodoru do winyloacetyleny⁵, produktu dwumeryzacji acetyleny wobec chlorku miedziawego jako katalizatora⁶. Metoda otrzymywania z butadienu w małej skali laboratoryjnej lub nawet małej technicznej jest znacznie dogodniejsza i bardziej bezpieczna, niż metoda acetylenowa wymagająca bardziej skomplikowanej aparatury. Bliższe szczegóły o chloroprenie i syntezie z niego kauczuku można znaleźć w szeregu monografii traktujących o kauczukach syntetycznych^{7, 8}.

Literatura

1. Taylor R. F., Morey G. H.: *Ind. Eng. Chem.* **40**, 432 (1948).
2. Rabek T. I., Sobański J.: Praca nieopublikowana.
3. Pudowik i współpr.: *Zurn. obszcz. chim.* **19**, 1179 (1949).
4. Rabek T. I., Morkowski J.: Praca nieopublikowana.
5. Carothers i współpr.: *J. Am. Soc.* **53**, 4203 (1931).
6. Nieuwland J. A. i współpr.: *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 4197 (1931).
7. Withby G. S.: *Synthetic Rubber* (1955).
8. Smirnow N. I.: *Sintietičeskie kauczuki*, Goschimizdat. Leningrad 1954.

22. Chlorek winylu

Opracował W. Łaskawski

A. Acetylen

Odczynniki (1)

Karbid techn. (2)	ok. 3 kg
Siotol (preparat handlowy do oczyszczania acetylenu w wytwornicy i płuczkach)	2,5—3 kg
Kwas siarkowy 15-proc.	200 g
Kwas siarkowy stęż. cz.	150 g
Dwuchromian sodowy cz.	100 g
Pumeks (lub ziemia okrzemkowa)	300 g
Wodorotlenek potasowy, granulowany do wież suszących	ok. 3 kg

Aparatura

Mała przenośna wytwornica acetylenu lub butla z acetylenem (rys. II-8)
Gazomierz z blachy żeliwnej 50—70 l (alternatywnie w razie potrzeby)
Płuczka szklana 500 ml
4 wieże oczyszczające dla gazów 1,5 l
Przepływomierz kapilarny z rurką manometryczną
Kran szklany trójdrożny
Rurki i kurki szklane

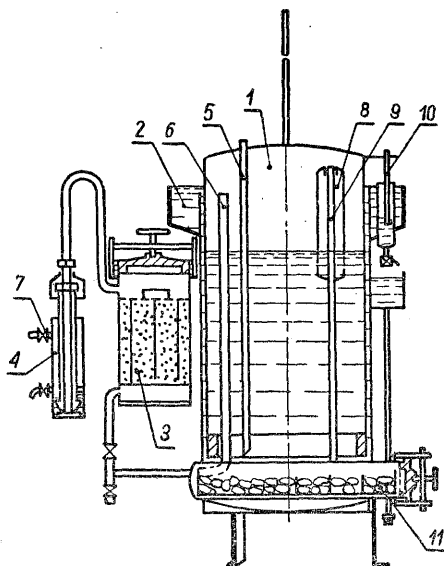
Acetylen otrzymuje się z małej przenośnej wytwornicy acetylenowej (3). W użyciu istnieje wiele typów wytwornic, różniących się wielkością, konstrukcją i sposobem działania i użycia, podanymi zarówno w dołączonej każdorazowo do aparatu instrukcji, której wskazówek należy ściśle przestrzegać, jak też i w specjalnej literaturze^{1,7}.

Na rys. II-8 podano schemat działania wytwornicy przenośnej, niskociśnieniowej typu „Progaz 1”. Jedna z dwu wysuwalnych szuflad 11, napełnianych karbidem, zraszana jest na zmianę wodą ze zbiornika wody reakcyjnej 2, przy czym dopływ wody regulowany jest w miarę odbioru gazu z aparatu automatycznie przez zanurzenie syfonu 10, który przymocowany jest do ruchomego zbiornika gazu 1. Wytworzony acetylen dopływa do zbiornika 1 rurą dopływową 9 przez wodny zawór zwrotny 8, gdzie jest wstępnie oczyszczany. Z chwilą otwarcia zaworu regulującego 7, łączącego wytwornicę z resztą aparatury, acetylen wypływa ze zbiornika gazu 1 rurą odpływową 6 przez oczyszczacz 3, wypełniony masą czyszczącą „Siotol” (względnie odpowiednio inną) oraz bezpiecznik wodny 4. Rozwarcie zaworu 7 ustawia się doświadczalnie w celu uzyskania w aparaturze możliwie równomiernego przepływu i ciśnienia acetylenu, które zależy zarówno od oporów w płuczkach oczyszczających i pochłaniających oraz w reaktorze, jak też i od ciśnienia własnego wytwornicy. To ostatnie — w zależności od typu — przy wytwornicach niskiego ciśnienia waha się w granicach 200—500 mm H₂O, przy wytwornicach wysokociśnieniowych kilkunastokrotnie więcej.

Gaz z wytwornicy poprzez zawór regulujący przechodzi do metalowego gazomierza poj. ok. 50—70 l jako zbiornika zapasowego i wyrównującego częściowo ciśnienie i dopływ gazu. Gazomierz, zaopatrzony

w wodowskaz, posiada u góry dolnego zbiornika 2 krany: doprowadzający i odprowadzający gaz, a zbiornik górny stały możliwie wysoki poziom płynu, uzyskiwany przy pomocy słabego przelewu wody. Poziom wody w zbiorniku dolnym winien się wahać w granicach $1/5$ — $1/4$ wysokości.

W przypadku zastosowania wytwornic o bardzo małym ciśnieniu acetyleny oraz dających dużą równomierność ciśnienia, jak np. w przypadku



Rys. II-3. Schemat przenośnej wytwornicy acetyleny typu „Progaz 1”: 1 — ruchomy zbiornik gazu, 2 — zbiornik wody reakcyjnej, 3 — zbiornik do oczyszczania acetyleny, 4 — wodny bezpiecznik przeciwzrotny, 5 — rura bezpieczeństwa, 6 — odpływ acetyleny ze zbiornika do oczyszczania acetyleny, 7 — zawór zamykający odpływ acetyleny do aparatury, 8 — zawór zwrotny, 9 — dopływ acetyleny do zbiornika, 10 — syfon ruchomy, regulujący dopływ wody do karbidu, 11 — szuflada z karbidem

wytwornicy „Progaz 1” — stosowanie gazomierza jest niepotrzebne i niewskazane; w takim wypadku gaz bezpośrednio z zaworu regulującego wytwornicy przechodzi do płuczek i wież czyszczących.

W celu właściwego oczyszczenia¹⁻⁶ acetylen przechodzi kolejno przez płuczkę poj. 0,5 l z 15-proc. kwasem siarkowym, dwie wieże poj. 1,5 l wypełnione: pierwsza „Siotolem” — masą handlową do oczyszczania acetyleny (4), druga pumeksem (lub ziemią okrzemkową) nasyconym roztworem: 30 cz. wag. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 40 cz. wag. H_2O + 40 cz. wag. H_2SO_4 (5), przez dwie wieże wypełnione granulowanym wodorotlenkiem potasowym, a następnie wycechowany przepływomierz (fleometr) (6), skąd przechodzi do mieszalnika (7). Przed przepływomierzem znajduje się kran trójdrożny do pobierania próbek acetyleny do badania na czystość (8) lub do wyprowadzania gazu na zewnątrz w czasie odpowietrzania aparatury. Po zestawieniu aparatury należy zarówno samą wytwornicę, jak i gazometr oraz płuczki dokładnie odpowietrzyć strumieniem acetyleny, podobnie jak i w czasie ewentualnej wymiany płuczek.

Acetylen można również otrzymywać z butli acetylenowych, o ile takie są do dyspozycji. Jest on czystszy niż acetylen z wytwornicy, ale zawiera za to kilka procent obj. acetonu, pochodzącego z wypełnienia butli, który należy usunąć stosując na wstępie płuczkę z 40-proc. roztworem wodorosiarczynu sodowego (zamiast płuczki z rozc. kwasem siarkowym)², po której następuje płuczka z 10-proc. wodorotlenkiem sodowym dla zatrzymania porwanego dwutlenku siarki.

U w a g i

1. Ilości odczynników potrzebnych do otrzymania 1 kg (854 l acetylenu).

2. W ilości zależnej zarówno od przewidywanej masy preparatu, jak i od użytego typu i wielkości wytwornicy. Do otrzymania 1 kg acetylenu teoretycznie potrzeba 1,02 kg czystego karbidu, praktycznie kilkakrotnie więcej z powodu zanieczyszczeń karbidu, niepełnej sprawności wytwornicy, konieczności odpowietrzenia aparatury i ustalenia przepływów. Jednorazowy ładunek karbidu do wytwornicy przenośnej waha się w granicach 2—10 kg (dla opisanej powyżej wytwornicy „Progaz 1” wynosi 3 kg).

3. Przy pracy z acetylenem należy zachować należyłą ostrożność wobec jego dużej reaktywności, palności i skłonności do reakcji rozkładowych jego związków. Acetylen tworzy z powietrzem mieszaninę wybuchową w szerokich granicach składu: od 2,6 do 65% obj. Acetylenki metali ciężkich, a przede wszystkim miedzi, srebra, w stanie suchym rozkładają się wybuchowo pod wpływem uderzenia. Przy wszelkich połączeniach i elementach aparatury należy unikać stosowania tych metali, zaś stopy miedzi — dopiero o zawartości miedzi mniejszej niż 65%. Specjalną uwagę należy zwrócić na bezpieczne i właściwe wyprowadzenie na zewnątrz mieszanki acetylenu i powietrza w czasie odpowietrzania aparatury.

4. Siotol składa się w głównej części z chlorku żelazowego z dodatkiem siarczanu miedziowego i chlorku rtęciowego, osadzonych na ziemi okrzemkowej. W razie braku siotolu kolumnę z nim można zastąpić przez dwie płuczki: jedną z roztworem octanu ołowiawego, drugą z roztworem chlorku rtęciowego zakwaszonym kwasem solnym⁵.

5. 1 kg masy czyszczącej Siotol — bez regeneracji powietrzem — wystarczy praktycznie na ok. 8—10 m³ acetylenu (22—28 kg chlorku winylu). 100 g podanego roztworu chromowego wystarcza teoretycznie na ok. 2—3 m³ acetylenu (5,5—8,2 kg chlorku winylu) o przeciętnej zawartości zanieczyszczeń (wartości te jednak mogą się wahać w bardzo szerokich granicach, w zależności od rodzaju surowca i jego zanieczyszczeń oraz od stopnia efektywności działania czyszczących wień i płuczek).

Masy czyszczące krzemkowe powinny być ułożone luźno, ale bez wolnych przelotów, najskuteczniej — jeśli możliwe — w kilku warstwach na sicie itp. w celu zmniejszenia oporów przepływu gazów. O zużyciu mas sygnalizuje zmiana barwy z ciemnożółtej lub rdzawoczerwonej na zielonkawą. Podaną mieszaninę chromową można również stosować w postaci płynu w płuczce z dobrym rozdzielaniem pęcherzyków gazu (opory przepływów są jednak wtedy większe lub czas zetknięcia krótszy). Pumeks ($\varnothing$ 3—4 mm) przed nasyceniem należy uprzednio wytrawić gorącym 10-proc. kwasem azotowym, przemyć wodą, dokładnie wysuszyć i odsiać od miazgi.

6. Bliższe wskazówki praktyczne cechowania i stosowania przepływomierzy podaje literatura specjalna⁸. Wypełnienie rurki manometrycznej przepływomierza kwasem siarkowym zamiast wody w celu ułatwienia porównania z przepływomierzem dla chlorowodoru.

7. W razie zbyt dużych oporów w wieżach i płuczkach (w przypadku gdy chodzi tylko o otrzymanie niewielkich ilości preparatu i gdy nie zależy na maksymalnej wydajności) można wyeliminować płuczkę z rozc. kwasem siarkowym, a nawet jedną wieżę z wodorotlenkiem potasowym i z siotolem.

8. Wypływający z przewodu acetylen nie powinien zmieniać barwy skrawka bibuły, napojonej 5-proc. roztworem azotanu srebra, przytkniętej w ciągu 20 sek do otworu (czułość 0,005% obj. H_2S).

B. Chlorowodór

Odczynniki

Salmiak prasowany w kawałkach (brykietowany dla celów lutowania) (I)	4—5 kg
Kwas siarkowy stęż. techn. (I)	10—12 kg
Kwas siarkowy stęż. czysty (I)	1 kg
Wodorotlenek sodowy techn.	100 g

Aparatura

1 lub 2 aparaty Kippa 5 l
Wieża do gazów 1,5 l
2 płuczki szklane 500 ml
2 płuczki absorpcyjne bezpieczeństwa lub płuczki Tiszczenki 500 ml
Przepływomierz kapilarny z rurką manometryczną
5 kranów szklanych trójdrożnych
Rurki szklane

Chlorowodór wytwarza się w dużym aparacie Kippa poj. 5 l przez działanie stęż. kwasu siarkowego na salmiak prasowany w kawałkach (nie sproszkowany, używany do celów lutowania), wolny od azotanów i azotynów. Odpowietrzanie aparatu wykonuje się znanym sposobem (2).

Gdy chodzi o otrzymanie większych ilości preparatu, stosuje się 2 aparaty Kippa równolegle, z tym, że jeden pracuje, a drugi na zmianę napęnia się na nowo i odpowietrza. W tym przypadku króćce odprowadzające z obu

aparatów łączy się przy pomocy odpowiednich połączeń i kranów szklanych z dwoma niezależnymi od siebie rurkami odprowadzającymi, z których jedna prowadzi do płuczek, druga odpowietrzająca wyprowadza gaz ze świeżo napełnionego aparatu na zewnątrz pomieszczenia lub do alkalicznej płuczki absorpcyjnej (3, 4).

Chlorowodór przechodzi przez wieżę z watą szklaną, następnie przez dwie płuczki poj. 0,5 l ze stęż. kwasem siarkowym oraz przez kalibrowany przepływomierz z rurką manometryczną wypełnioną kwasem siarkowym, a następnie wchodzi do mieszalnika dla gazów. Przed przepływomierzem umieszczony jest kran trójdrożny do pobierania próbek chlorowodoru w celu badania go na nieobecność powietrza (5) oraz do wyprowadzania gazu na zewnątrz do absorpcji (3) w czasie odpowietrzania aparatury osuszającej strumieniem chlorowodoru, które następuje z reguły po włączeniu aparatu Kippa.

U w a g i

1. Teoretycznie na 1 kg chlorku winylu potrzeba 0,86 kg salmiaku. Praktycznie kilkakrotnie więcej wobec konieczności odpowietrzania aparatu Kippa i reszty urządzenia. Ilości salmiaku i kwasu siarkowego podane są dla przypadku dwóch pracujących aparatów Kippa.

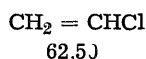
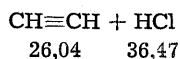
2. Sposób szybkiego odpowietrzenia (choćby połączony z nieczystą pracą i z przelaniem się niewielkiej ilości kwasu) polega na 2-3-krotnym, bardzo krótkim uniesieniu ku górze górnego zbiornika aparatu (z lejem) i wypuszczeniu nadmiaru gazu — wraz z pianą kwasu — na zewnątrz szlifu.

3. Rurka doprowadzająca chlorowodór do płuczki jest rozszerzona (patrz rys. II-8a p. 8), co zapobiega wciągnięciu płynu do aparatury, lub też stosuje się płuczkę Tiszchenki z przegrodą pionową. To samo dotyczy dalszych płuczek zabezpieczających, absorbujących odprowadzany na zewnątrz chlorowodór, które mogą być stale umieszczone w odpowiednich punktach aparatury lub przenośne.

4. Gdyby ciśnienie chlorowodoru z aparatu Kippa było za małe do pokonania oporu aparatury, można je zwiększyć przez zamknięcie otworu górnej gruszki (leja) korkiem gumowym ze szczelnie umieszczonym w nim rozdzielaczem poj. 1 l o długiej rurce odprowadzającej — takiej długości, aby koniec jej był stale zanurzony poniżej poziomu kwasu w górnym zbiorniku. Do rozdzielacza dodaje się niewielką ilość kwasu siarkowego, tak aby rurka odprowadzająca była stale nim wypełniona. Normalnie jednak ciśnienie własne aparatu Kippa o odpowiedniej wysokości wystarcza.

5. Na podstawie całkowitego pochłaniania w ługu z wyjątkiem niewielkiej ilości mikropęcherzyków.

C. Chlorek winylu



Odczynniki

Aparatura

Acetylen		2 płuczki 500 ml
Chlorowodór		Wieża do gazów 1,5 l
Chlorek rtęciowy	100 g	Wieża do gazów 2 l
Węgiel aktywny (granulacja 2—3 mm)	500 ml	Rura stalowa $\varnothing$ 2,5 cm, dług. 120 cm
Wodorotlenek potasowy granulowany	1500 g	Kolba kulista z dwiema szyjami 1 l
Wodorotlenek sodowy techn.	100 g	2 naczynia Devara 1 l
Dwutlenek węgla stały		Pierścienie Raschiga o wymiarach ok. 6 × 6 mm 1 l
Alkohol metylowy		4 krany trójdrożne, szklane
Azot z butli		2 płuczki absorpcyjne bezpieczeństwa lub płuczki Tiszchenki 500 ml
		Płuczka kontrolna 200 ml
		Żelazne płuczki-odbieralniki zamykane nakrętkami poj. 200—250 ml albo ampułki szklane do zatapiania poj. ok. 100 ml
		Rurki szklane

Acetylen i chlorowodór, oczyszczone i osuszone po przejściu przez system płuczek i przepływomierzy, wchodzi wspólnym przewodem od dołu do mieszalnika w postaci wieży obj. 2 l, wypełnionej szklanymi pierścieniami Raschiga (rys. II-8a). Gazy z mieszalnika wchodzi do pieca reakcyjnego od góry przez przewód posiadający dwa krany trójdrożne. Pierwszy z nich służy do wyprowadzenia mieszaniny gazów w czasie ustalania przepływów na przepływomierzach lub w czasie chwilowych przerw w pracy reaktora do płuczki alkalicznej — absorbującej chlorowodór i dalej na zewnątrz (1), drugi doprowadza z butli azot, potrzebny do wyparcia powietrza z reaktora przed rozpoczęciem syntezy. Szybkość przepływu gazów ustala się po włączeniu mieszalnika dla acetylenu w granicach 8,5—9,5 l/godz, a dla chlorowodoru ok. 10% więcej, tak aby mieszanina gazów do syntezy posiadała stale ten nadmiar chlorowodoru.

Jako reaktor służy rura stalowa dług. ok. 120 cm i średnicy wewnętrznej 2,5 cm, wypełniona na przestrzeni 100 cm katalizatorem i umieszczona pionowo w piecu reakcyjnym rurowym lub zaopatrzona w odpowiednio izolowany elektryczny płaszcz grzejny (2) oraz — najwygodniej — na obu końcach w osadzone na gwincie rurki redukcyjne (zweźki), w celu połączenia z przewodami doprowadzającymi i odprowadzającymi gaz. Warunkiem istotnym jest zainstalowanie odpowiednich urządzeń regulujących ogrzewanie, które w czasie pełnego biegu reakcji potrzeba niekiedy znacznie zmniejszyć lub wyłączyć, aby otrzymać temperaturę egzotermiczną

reakcji na właściwym poziomie. Temperaturę w masie katalizatora mierzy się w odległości ok. $1/4$ długości od obu końców wypełnienia przy pomocy dwóch termoelementów.

Katalizatorem jest węgiel aktywny, na którym przez nasycenie stęż. gorącym roztworem i następne osuszanie osadzono ok. 10% chlorku rtęciowego (3). Przed wprowadzeniem do reaktora katalizator powinien być dokładnie osuszony od resztek wody.

Przy podanych wymiarach reaktora i szybkościach gazów uzyskuje się średnie obciążenie katalizatora (przy uwzględnieniu zachodzącej kontrakcji) wynoszące ok. 0,5 l na minutę i na litr katalizatora (przy czasie zetknięcia ok. 2 min i średniej szybkości gazów ok. 0,8 cm/sec).

Przy puszczeniu w ruch reaktora przepłukuje się go najpierw na zimno azotem z butli w celu wyparcia powietrza, a następnie powoli podgrzewa w ciągu 2—3 godz do temp. 120—140° dla dokładnego osuszenia wypełnienia rury w strumieniu azotu (4). Następnie zamyka się dopływ azotu i wprowadza do reaktora mieszaninę gazów do syntezy z uregulowanymi już przepływami.

Wychodzące z dołu reaktora gazy przechodzą przez działającą jako zabezpieczenie i chłodzenie pustą kolbę dwuszyjną poj. 1 l (ewentualnie chłodzoną z zewnątrz wodą), do której ścieka w czasie dłuższej trwającej syntezy nieco ciemnej oleistej cieczy — następnie kolejno przez płuczki poj. 0,5 l z wodą, z 20-proc. NaOH oraz wieżę suszącą poj. 1,5 l ze stałym wodorotlenkiem potasowym. Uwolnione od nadmiaru chlorowodoru oraz osuszone gazy przechodzą kolejno przez dwa odbieralniki zanurzone w mieszaninie oziębiającej w naczyniach Devara o temp. ok. -50° (5), a następnie przez małą płuczkę z kwasem siarkowym, służącą do kontroli przebiegu wykrapiania chlorku winylu i ilości przechodzącego, nie zużytego acetyleny (6). Umieszczony za kolbą kran trójdrożny pozwala na pobieranie próbek gazu z syntezy do analizy oraz na odprowadzanie go do płuczki alkalicznej absorpcyjnej (1) lub na zewnątrz w czasie zmian płuczek lub odbieralników lub jałowego biegu pieca.

Jako odbieralniki, a zarazem naczynia magazynowe, najwygodniej jest zastosować żelazne zbiorniki poj. ok. 200 ml z rurką doprowadzającą dochodzącą do dna, drugą odprowadzającą wychodzącą od góry zbiornika. Obie rurki, zagięte na końcach kolankowo, zamykane są za pomocą nagwintowanych od wewnątrz zakrętek, uszczelnianych płytką ołowianą. W braku tego stosuje się grubościennie ampułki szklane, które po napełnieniu zatapia się w płomieniu dmuchawy (7).

W przypadku odpowiedniej czystości gazów reakcyjnych oraz zachowania pozostałych warunków syntezy katalizator może pracować przez kilkanaście tygodni i dłużej, przy czym w miarę zmniejszania się jego aktywności należy stopniowo podwyższać temperaturę aż do 190°.

Ogólna wydajność obliczona w stosunku do acetyleny waha się w granicach 75—90% (8). Przy podanych wymiarach reaktora i przepływach aparatura produkuje po unormowaniu się pracy pieca około 18—20 g chlorku winylu na godzinę.

W razie przerw w pracy reaktor studzi się w strumieniu azotu i pozostawia w tej atmosferze, po czym po przerwie ponownie zaczyna się przepuszczanie azotu i powolne podgrzewanie.

Wydajność oblicza się na podstawie ciężaru surowego chlorku winylu oraz ilości przepuszczonych litrów acetyleny po zredukowaniu ich do warunków normalnych (1 l acetyleny waży 1,171 g). Do tego celu mierzy się okresowo średnią temperaturę otoczenia oraz ciśnienie acetyleny przed mieszalnikami przy użyciu manometru wodnego różnicowego, włączanego za pomocą specjalnego kranu trójdrożnego w przewód acetyleny.

Otrzymany surowy chlorek winylu poddaje się oczyszczeniu od resztek acetyleny i niewielkich ilości wyższych frakcji przez destylację. Temperatura wrzenia chlorku winylu wynosi $-13,9^{\circ}$.

Metody otrzymywania. Chlorek winylu można otrzymać przez odchlorynoworowanie chlorku etyleny wkraplanego do roztworu wodorotlenku sodowego w ogrzanym metanolu ^{12, 13, 14}. Szczegółowy opis laboratoryjny podaje ¹⁵. W technice stosowane jest przede wszystkim katalityczne, termiczne odszczepianie chlorowodoru ^{16, 17, 18, 19, 20}, także z dodatkiem organicznych akceptorów chlorowodoru ²¹.

Największe znaczenie techniczne — a także wielkolaboratoryjne — mają metody przyłączania gazowego chlorowodoru do acetyleny przy użyciu katalizatorów stałych, głównie soli rtęci ^{22, 9, 10, 11}; szczegółowe zestawienie literatury podaje Kainer ²³.

Mniejsze znaczenie uzyskało i gorsze wyniki daje katalityczne przyłączenie chlorowodoru w fazie płynnej na katalizatorach rtęciowych ^{24, 25, 26, 27} i miedziowych ²⁸.

U w a g i

1. Patrz uwaga 3 — przy otrzymywaniu acetyleny i uwaga 3 — przy otrzymywaniu chlorowodoru.

2. Odpowiednie wskazówki podaje literatura specjalna ⁸.

3. Kontrolę osadzonej ilości przeprowadza się wagowo po osuszeniu lub analitycznie.

4. Czas i szybkość podgrzewania zależą od stopnia uprzedniego wysuszenia katalizatora przed załadowaniem do pieca.

5. Najwygodniej mieszanina stałego dwutlenku węgla i metanolu lub etanolu.

6. Część nie zużytego acetyleny rozpuszcza się w skroplonym chlorku winylu.

7. Wskazana jest ostrożność. Chlorek winylu jest lotnym, palnym gazem.

8. Według literatury^{9, 10, 11} wydajność w dużych jednostkach fabrycznych wynosi więcej niż 96%. Warunkiem istotnym uzyskania w laboratorium zadowalającej wydajności jest dokładne osuszenie i uwolnienie od resztek powietrza gazów syntezowych i katalizatora.

Literatura

1. Vogel J. H.: Das Azetylen, O. Spamer. Berlin 1911.
2. Nieuwland J. Vogt R.: The Chemistry of Acetylene, 1945 (rozdz. I § 4, 10).
3. Blout E. R., Mark H.: Monomers, New York 1951 (rozdz. Vinyl Acetate, Laboratory Synthesis).
4. Berlin A. J.: Technika laboratornej raboty w organiczeskiej chemii, Goschimizdat. Moskwa—Leningrad 1952 (rozdz. XII).
5. Vanino L.: Handbuch der präparativen Chemie, F. Enke. Stuttgart 1925. Bd. I str. 517.
6. Ullman F.: Enzyklopädie der technischen Chemie, 3 wyd. Urban i Schwarzenberg. Wiedeń 1953. Tom III, Azetylen.
7. Katalog Gazów Technicznych. Biuro Zbytu Gazów Technicznych. Katowice 1956.
8. Czumow K. W.: Technika doświadczalna w badaniach fizykochemicznych, PWT. Warszawa 1957 (rozdz. I. 1, 2, rozdz. VII, 2a).
9. CIOS. Item nr 22 Filie XXVIII-29-Chemicals made at Schkopau works.
10. CIOS. Technical Report on the Manufacture of Thermoplastics in Plants of the I. G. Farbenindustrie AG in Germany, 1946.
11. CIOS Item nr 22 File Nr XXVII-51 Manufacture of Vinyl Chloride and Polyvinyl Chloride, I. G. Farbenindustrie Schkopau-File Nr XXVI-52 Manufacture and Fabrication of Polivinyl Chloride IG Farbenindustrie Bitterfeld-Final Report Nr. 862. — Final. Rep. Nr. 104.
12. Ostromyslenski I.: Z. Rus. Fiz. Chem. Obszcz. 48, 1143 (1916).
13. Koll R. J.: pat. amer. 2 539 307.
14. Baxter G. E.: pat. amer. 2 541 022.
15. Monomers — pod red. Blouta. E. R., Marka H. New York 1951 (rozdz. Vinyl Chloride).
16. Biltz H.: Ber. 35, 3524 (1902).
17. Senderens J. B.: Bull. Soc. Chim. Fr. 4 [3], 828 (1908).
18. Baxter D., Edwards W., Winter R.: pat. ang. 363 009.
19. Cheney H. A.: pat. amer. 2 569 923.
20. Surow N., Borysow: Prom. Org. Chim. 7, 660 (1940).
21. Pat. franc. 805 563.
22. Klatte F.: pat. niem. 278 249.
23. Kainer F.: Poliwinylchlorid und Mischpolymerisate, Springer. Berlin 1951 (rozdz. IA).
24. Klatte F.: pat. niem. 288 584.
25. Ostromyslenski I.: pat. amer. 1541 174.

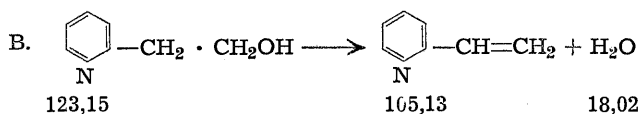
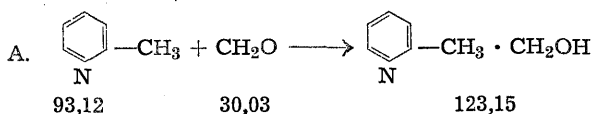
26. Beer L., Berg H.: pat. niem. 765 193.

27. Pat. franc. 899 901.

28. Nieuwland J.: pat. niem. 588 283.

23. 2-Winylopirydyna

Opracował T. I. Rabek



Odczynniki

α-pikolina techn.	745 g
36-proc. — formalina techn. (667 ml)	670 g
Nadsiarczan potasowy	8 g
Hydrochinon	7 g
Trójnitrobenzen	0,3 g
Sól kuchenna	85 g
Wodorotlenek potasowy	100 g

Aparatura

Autoklaw obrotowy ze stali kwasoodpornej. Poj. 1,5—2 l
Ciśn. rob. do 35 at, temp. rob. 220°
Aparatura do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
Rozdzielacz 500 ml
Wkraplacz 200 ml

A. 2-(β-hydroksyetylo)-pirydyna

745 g (780 ml 8 moli) α-pikoliny (1) oraz 667 ml (670 g, 8 moli) 36-proc. techn. formaliny z dodatkiem 8 g (29,6 mmoli) nadsiarczany potasowego i 2 g (18,2 mmoli) hydrochinonu oraz 0,3 g (1,4 mmoli) 1, 3, 5-trójnitrobenzenu ogrzewa się w autoklawie obrotowym ze stali kwasoodpornej (poj. 1,5—2 l, ciśn. robocze 35 at, temp. rob. 220°) możliwie szybko aż do temp. 220°, po czym od razu studzi się autoklaw do temp. 95—100°. Czas ogrzewania i chłodzenia autoklawu nie powinien przekraczać 35—45 min (2).

Następnie po całkowitym ostudzeniu autoklawu zawartość przelewa się do kolby kulistej poj. 2 l, zaopatrzonej w kolumnę rektyfikacyjną (o sprawności 5 półek teor.) oraz chłodnicę destylacyjną dług. 500 mm (3) i destyluje pod ciśnieniem zmniejszonym, najlepiej przy 15 mm Hg.

Wydziela się następujące frakcje:

I. tw.	25 — 45° ₁₅	431 g,
II. tw.	40 — 110° ₁₅	166 g,
III. tw.	110 — 150° ₁₅	440 g,

I. frakcja zawiera nie przereagowaną pikolinę. W celu regeneracji pikoliny dodaje się do cieczy 85 g zmielonej soli kuchennej. Po pewnym czasie i po rozpuszczeniu soli wydziela się z roztworu pikolina w ilości ok. 196 g (205 ml, 2,1 moli), czyli 26—27% ilości użytej do reakcji. Pikolina ta może być ponownie użyta do następnej szarży.

II. frakcję poddaje się ponownej destylacji frakcyjnej w aparaturze poprzednio opisanej, przy czym otrzymuje się frakcje:

I'. *tw.* 30—55°₁₈ ok. 75 g (79 ml, 0,8 mola) α -pikoliny (10% ilości pierwotnie użytej, którą można połączyć z pikoliną z I. frakcji i użyć ponownie)

II'. *tw.* 55—60°₁₈ ok. 5 g (47 moli) surowej 2-winylopirydyny, którą dodaje się do surowego produktu otrzymywania 2-winylopirydyny

III'. *tw.* 110—115°₁₈ ok. 13 g (105 moli) 2-(β -hydroksyetylo)-pirydyny, którą w całości dodaje się do III. frakcji z pierwszej destylacji.

III. frakcję poddaje się rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem na kolumnie użytej poprzednio. Otrzymuje się czystą 2-(β -hydroksyetylo)-pirydynę w ilości 442 g (3,6 mola) o *tw.* 110—113°₁₂.

Wydajność: 45% wyd. teor. w przeliczeniu na użytą pikolinę, a po uwzględnieniu pikoliny zregenerowanej, którą można ponownie użyć wynosi 440—445 g (70—72% wyd. teor.).

B. 2-Winylopirydyna

Do kolby kulistej aparatu użytego do destylacji 2-(β -hydroksyetylo)-pirydyny (przepis A) wlewa się 442 g (3,6 moli) 2-(β -hydroksyetylo)-pirydyny, 50 g (0,9 mola) sproszkowanego czystego wodorotlenku potasowego oraz 5 g (45 moli) hydrochinonu (4). Ciecz poddaje się destylacji ogrzewając kolbę do temp. 130° (termometr zanurzony w cieczy). Do odbieralnika destyluje mieszanina 2-winylopirydyny i wody. W miarę spadku szybkości destylacji zwiększa się stopniowo temperaturę w kolbie destylacyjnej maksymalnie do 190°. Po skończonej destylacji do odbieralnika dodaje się 0,4 g hydrochinonu (3,6 moli) oraz 50 g (0,9 moli) wodorotlenku potasowego w granulach i pozostawia na przeciąg 2 godz. Powstają dwie warstwy cieczy: górna zawierająca 2-winylopirydynę, dolna — nasycony roztwór wodorotlenku potasowego i nie rozpuszczone granulki KOH. Oddzielony produkt destyluje się pod ciśnieniem przy użyciu tej samej aparatury co poprzednio. 2-winylopirydyna (5) wrze w temp. 60—61°₂₀.

Otrzymuje się 355 g (356 ml, 3,37 mola), co stanowi 94% wyd. teor. w stosunku do 2-(β -hydroksyetylo)-pirydyny.

Wydajność liczona na użytą pikolinę wynosi ok. 42% wyd. teor.

Wliczając 57 g (0,54 mola) 2-winylopirydyny, zawartej we frakcji II. wydajność całkowitej ilości produktu wynosi 412 g (415 ml, 3,9 mola), czyli 49% wyd. teor. w stosunku do ilości użytej 2-pikoliny, a uwzględniając pikolinę zregenerowaną odpowiednio 77% wyd. teor.

U w a g i

1. Technologicznie czysta pikolina zawiera obydwa izomery, tj. α -pikolinę (*tw.* 129,4°) i niewielkie ilości γ -pikoliny (*tw.* 144,2°). Obydwie dają odpowiednie winylopirydyny.

2. Szybkie ogrzewanie autoklawu i szybkie jego ochłodzenie bardzo silnie wpływają na wydajność 2-(β -hydroksyetylo)-pirydyny. Przedłużenie czasu reakcji obniża wydajność. Z tych względów autoklawy ogrzewane palnikami gazowymi są dogodniejsze od ogrzewanych elektrycznie. Można również użyć autoklawu obrotowego zamiast autoklawu z mieszadłem.

3. Konstrukcja kolumny rektyfikacyjnej może być dowolna. Im większa jest zdolność rozdzielcza kolumny, tym lepsze otrzymuje się wydajności, gdyż produkt do dalszej przeróbki powinien być czysty, w przeciwnym razie powstaje dość dużo smół.

4. Dodatek hydrochinonu zapobiega niepożądaną polimeryzacji powstającej podczas odwadniania 2-winylopirydyny. Destylację należy prowadzić w szybkim tempie, gdyż wpływa to na wydajność odwodnienia.

5. Własności 2-winylopirydyny

tw. 60°₁₇, 79 – 82°₂₉, 69 – 71°₃₀, 158 – 160°₇₆₀

$d^{20}_4 = 0,9985$, $d^{20}_{31} = 0,9661$

$n^{20}_D = 1,5495$, $n^{20}_C = 1,5442$

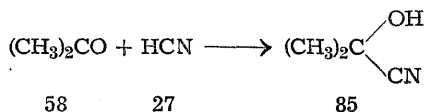
Metody otrzymywania. 2-Winylopirydynę można otrzymać według sposobu opisanego wyżej z 2-pikoliny poprzez 2-(β -hydroksyetylo)-pirydynę i odwodnienie tej ostatniej przy użyciu stałego KOH, stęż. kwasu siarkowego, stęż. kwasu solnego i lod. kwasu octowego. Ponadto przez działanie alkalicznego roztworu na kwas β -bromo-(β -pirydylo)-izopropionowy lub na kwas β -hydroksy-(β -pirydylo)-izopropionowy lub przez działanie acetyleny na pirydynę, wobec naftenianu cynkowego jako katalizatora.

L i t e r a t u r a

1. Reilly Tar and Chemical Corp.: 2-Vinylpyridine Prospectus Monomers: Vinylpyridine — Interscience Publishers. New York 1951.
2. Profft E.: Chem. Technik 7, 511 (1955).
3. Chrzczonowicz S., Michalski J., Studniarski K., Zajac H.: Pat. pol. 42 386.
4. Katchalsky A. i in.: J. Polymer. Sci. 23, 955 (1957).

24. Cyjanohydryna acetonu (nitryl kwasu α -hydroksyizomasłowego)

Opracował J. Ruciński

**Odczynniki**

Aceton (1), tw. 56—58° 116 g
 Cyjanowodór (2), cz. bezwodny 54 g
 Węglan potasowy roztwór 0,2 g w 2 ml
 wody (3)
 Kwas siarkowy stęż. 1 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
 Chłodnica zwrotna
 Wkrapłacz
 Łaznia z mieszaniną oziębiającą
 Termometr

Do kolby kulistej z trzema szyjami umieszczonej w mieszaninie oziębiającej (-15°), zaopatrzonej w mały wkrapłacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr nalewa się 116 g (2 mole) acetonu. Zawartość kolby chłodzi się do temp. $+5^\circ$, a następnie wprowadza do niej 54 g (2 mole) ciekłego bezw. cyjanowodoru.

Przygotowaną w ten sposób mieszaninę oziębia się do temp. 0° , po czym doprowadza do reaktora ok. 1 ml roztworu K_2CO_3 (szybko) z zainstalowanego w tym celu wkraplacza. Po upływie kilku chwil temperatura wewnątrz kolby gwałtownie wzrasta, wskutek czego ciecz reakcyjna przechodzi w stan silnego wrzenia (4). W tej fazie reakcji temperatura mieszaniny osiąga 50 lub nawet 70°C , lecz po upływie kilku minut zaczyna powoli opadać, co świadczy o zbliżającym się zakończeniu procesu. Ostudzoną cyjanohydrynę acetonu (0°) zadaje się kilkoma kroplami stęż. kwasu siarkowego, do odczynu kwaśnego wobec papierka lakmusowego. Przezroczystą, lekko żółtawą ciecz poddaje się destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem (tw. $75\text{—}76_{12}$, $n_D^{20} = 1,4005$).

Otrzymuje się 144 g (1,7 mola) czystej cyjanohydryny acetonu, co stanowi 85% wyd. teor.

Tw. $75\text{—}76_{12}$, $n_D^{20} = 1,4005$.

U w a g i

1. Czystość acetonu należy zbadać wg wskazówek podanych w podręczniku „Analiza produktów organicznych”¹. W razie potrzeby można techniczny aceton przedestylować z nad bezw. węglanu potasowego, zbierając frakcję wrzącą w temp. $56\text{—}58^\circ$.

2. Bezwodny cyjanowodór najlepiej otrzymać z żelazocyjanku potasowego² lub z cyjanku sodowego³, nie zapominając jednak o tym, że cyja-

nowodór odznacza się nie tylko bardzo silną toksycznością, ale jest również palny i tworzy z powietrzem mieszaniny wybuchowe. Otrzymany cyjanowodór można przechowywać nad bezwodnym chlorkiem wapniowym w butelce ze szkła jenajskiego z dokładnie doszlifowanym korkiem. Naczynie z cyjanowodorem umieszcza się w chłodnym miejscu, całkowicie pozbawionym dostępu światła (temp. ok. 0° , ale nie poniżej -10° , z uwagi na niebezpieczeństwo krzepnięcia cyjanowodoru). Należy wystrzegać się obecności wilgoci i nawet śladów alkali, gdyż pod wpływem jonów OH' cyjanowodór może ulec polimeryzacji z objawami eksplozji.

3. W większej skali wskazane jest stosowanie słabszych katalizatorów (np. węglanu sodowego). Potrzebne ilości katalizatora uzależnione są przede wszystkim od tego czy do reakcji stosuje się czysty cyjanowodór, czy też produkt techniczny, najczęściej stabilizowany kwasami mineralnymi.

4. Konieczne jest intensywne chłodzenie kolby i sprawne działanie chłodnicy zwrotnej, gdyż w przeciwnym razie opary cyjanowodoru mogą wydostawać się na zewnątrz aparatury. Z tego względu należy pracować pod dobrze funkcjonującym wyciągiem.

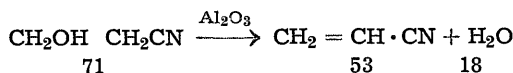
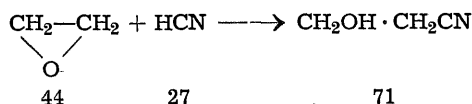
Metody otrzymywania. Cyjanohydrynę acetonu otrzymuje się z dwumetyloketonu i bezwodnego cyjanowodoru w obecności alkalicznych katalizatorów (K_2CO_3)⁴. Można ją również otrzymać z acetonu, kwaśnego siarczynu sodowego i nas. roztworu cyjanowodoru⁵ lub też działając 50-proc. kwasem siarkowym na wodną mieszaninę acetonu z cyjankiem sodowym⁶.

Literatura

1. Praca zbiorowa: Analiza produktów organicznych, t. V. PWT. Warszawa 1957, str. 170.
2. Gattermann L.: Ann. 357, 318 (1907).
3. Ziegler K.: Ber. 54, 110 (1921).
4. Ultee A. J.: Ber. 39, 1865 (1906).
5. Bucherer H., Grolee A.: Ber. 39, 1224 (1906).
6. Cox R. F. B., Stormont R. T.: Organic Syntheses, J. Wiley. New York 1947, t. II, str. 7.

25. Akrylonitryl

Opracował B. Krajewski



Odczynniki

Cyjanowodór	108 g
Tlenek etylenu	176 g
Dwuetyloamina cz.	0,3 g
Wodorotlenek sodowy cz.	0,5 g
Kwas siarkowy stęż. cz.	1,5 g
Azot z butli	
Sól kuchenna	
Lód	
Trójtlenek glinu lub ziemia krzemkowa (I)	
Kwas siarkowy 5-proc.	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 2-proc.	
Węglan potasowy bezw. cz.	
Siarczan sodowy cz.	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 1 l
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rzęciowym
2 termometry -20° do $+100^{\circ}$
Chłodnica spiralna chłodzona do temp. -10°
Wkraplacz 50 ml
Płuczka do gazu
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem
Kolba kulista z bocznym tubusem 150 ml
Termometr do 250°
Termometr do 350°
Kolumna Hempla bez boczniaka z ogrzewaniem
Nasadka dwuszyjna
Deflegmator Vigreux
Chłodnica spiralna chłodzona zewnętrznie
Rozdzielacz 250 ml
Kolby stożkowe

A. Cyjanohydryna etylenu

Reakcję przeprowadza się w kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rzęciowym, termometr od -10° do $+100^{\circ}$, wkraplacz poj. 50 ml oraz chłodnicę zwrotną chłodzoną do -10° . Gazy z chłodnicy wprowadza się do płuczki zawierającej 2-proc. roztwór wodorotlenku sodowego.

Do kolby, po przedmuchaniu jej azotem (1) i oziębieniu do temp. 0° , wlewa się 108 g (152 ml, 4 mole) cyjanowodoru (2) i 176 g (200 ml, 4 mole) tlenku etylenu. Po ustaleniu się temp. 0° wkrapla się mieszaninę przyrządzoną z 0,5 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 20 g wody i 0,3 g dwuetyloaminy. Ostrożnie zwiększa się temperaturę, utrzymując ciecz w stanie lekkiego wrzenia. W miarę postępu reakcji temperaturę podwyższa się od 27° do 60° (trwa to ok. 4 godz) i w tej temperaturze utrzymuje się przez 2 godz. Następnie kolbę schładza się do temperatury pokojowej i dodaje 1,5 g kwasu siarkowego rozcieńczonego 1 : 1 wodą (3).

Surowy produkt poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temp. $120-122^{\circ}_{20}$.

Otrzymuje się 240 g (227 ml, 3,4 mola) cyjanohydryny etylenu (ok. 85% wyd. teoret. w stosunku do tlenku etylenu i cyjanowodoru).

B. Akrylonitryl

Aparatura do odwadniania cyjanohydryny etylenu składa się z kolby kulistej poj. 150 ml z bocznym tubusem do osadzenia termometru, kolumny Hempla (bez bocznika) z nawiniętą na zewnątrz spiralą grzejną, umożliwiającą utrzymanie kolumny w temp. ok. 300° (4); na kolumnie osadza się podwójną nasadkę umieszczając w niej: termometr w ten sposób aby kulka rtęci znajdowała się w połowie wysokości kolumny Hempla, oraz deflegmator Vigreux. Ten ostatni łączy się z chłodnicą spiralną zewnętrznie chłodzoną. Jako odbieralnik załącza się rozdzielacz poj. 250 ml (pamiętać o odpowietrzeniu aparatury).

Do kolby wlewa się 100 g (96 ml, 1,4 moli) cyjanohydryny etylenu. Kolumnę Hempla napełnia się trójtlenkiem glinu lub ziemią okrzemkową (5) i włącza ogrzewanie. Gdy temperatura kolumny dojdzie do $270\text{--}300^{\circ}$ zaczyna się ogrzewać kolbę do temperatury wrzenia cyjanohydryny ($220\text{--}222^{\circ}$), zbierając produkty reakcji w rozdzielaczu.

Po skończonej reakcji do rozdzielacza dodaje się kilka gramów siarczanu sodowego (aż do uzyskania roztworu nasyconego) w celu wysolenia rozpuszczonego w wodzie nitrylu. Dolną warstwę wodną spuszcza się, górną organiczną przemywa się rozc. kwasem siarkowym, następnie 2-proc. roztworem wodorotlenku sodowego, w końcu nasyc. roztworem siarczanu sodowego.

Surowy nitryl suszy się bezw. węglanem potasowym i destyluje zbierając frakcję wrzącą w temp. $76\text{--}78^{\circ}$.

Otrzymuje się ok. 50 g (ok. 1 mola) akrylonitrylu (ok. 70% wyd. teoret., licząc na cyjanohydrynę etylenu).

U w a g i

1. Ze względu na łatwość wybuchu mieszaniny tlenu etylenu z powietrzem przepłukiwanie aparatury azotem jest konieczne.

2. Patrz uwaga 2 prep. 24.

3. pH mieszaniny należy doprowadzić do 3,5—4.

4. Dla przykładu 3 m drutu kantelowego o $\varnothing$ 0,2 mm umożliwia ogrzanie kolumny do temp. 300° przy 0,15 A.

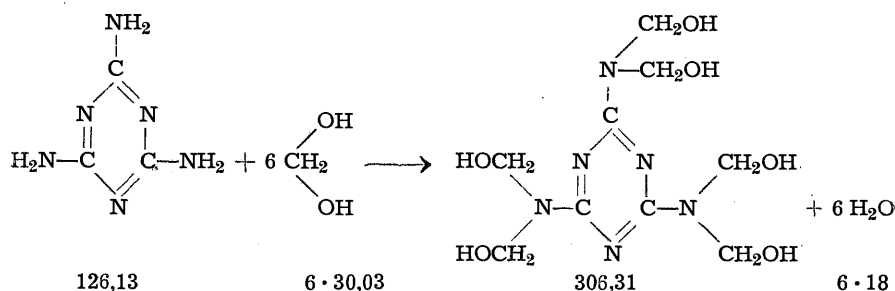
5. Najlepiej jest stosować trójtlenek glinu z Rokity o składzie 87% czystego trójtlenku glinu. Można również używać ziemi okrzemkowej (kawałki o średnicy ok. 0,5 cm), wyprażonej przez 5 godz w temp. 300° .

L i t e r a t u r a

1. Blout E., Hohenstein W., Mark H.: Monomers, Interscience Publishers Inc. New York 1949.
2. Kalinowska A.: Nitryl kwasu akrylowego, jego otrzymywanie i zastosowanie, Przemysł Chemiczny.

26. Sześciometylolomelamina z melaminy i z formaldehydu

Opracował R. T. Sikorski



Odczynniki

Melamina rekryst.	64 g
Formalina 36-proc. techn. roztwór 10-proc.	330 ml
Wodorotlenek sodowy	5 ml

Aparatura

Typowa do polikondensacji (patrz str. 14) poj. kolby 500 ml
Lejek sitowy

Do kolby kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę, mieszało mechaniczne i termometr wlewa się 330 ml (4 mole) 36-proc. formaliny, ustala wobec wskaźnika uniwersalnego pH = 8—8,5 przy pomocy 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną, na łaźni wodnej do temp. 80—85°. Następnie silnie mieszając, stopniowo wysypuje się przez tubus boczny kolby 64 g (0,5 mola) melaminy. Po całkowitym rozpuszczeniu melaminy, mieszaninę ogrzewa się przy temp. 85° przez 15 min, po czym wylewa do parownicy w celu wykrystalizowania sześciometylolomelaminy.

Wykrystalizowany z ostudzonego roztworu produkt odsącza się na porcelanowym lejku sitowym, trzykrotnie przemywa po 50 ml zimnej wody i suszy na powietrzu przez 24 godz.

Wydajność: 150 g (98% wyd. teor.) sześciometylolomelaminy (1) sześciometyloaminy jest białą krystaliczną substancją o tt. 156—170°).

U w a g i

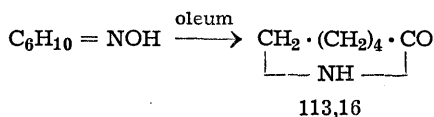
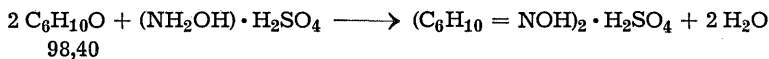
1. Sześciometylolomelaminę można modyfikować alkoholami, jak np.: etylowym, butylowym, gliceryną oraz łączyć z innymi żywicami, jak np.: poliestrowe, epoksydowe.

Literatura

1. Goriew Z.: Izw. AN SSSR 13, 257 (1949).
2. Hamm P.: pat. amer. 2 577 418.
3. Morrel R.: Ind. Chem. Manuf. 13, 20 (1937).
4. Sikorski R. T.: Wiad. Chem. 10, 235 (1956).
5. Gams A., Widmer G.: Helv. Chim. Acta, 24, 302 (1941).

27. Kaprolaktam z cykloheksanonu

Opracował J. Pieniążek



Odczynniki

Cykloheksanon	100 g
Siarczan hydroksyloaminy	170 g
Węglan sodowy bezw.	110 g
Oleum 20-proc.	180 g
Wodorotlenek sodowy	80 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	750 ml
Wkraplacz	150 ml
Rozdzielacz	1000 ml
Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Termometr	
Łaźnia wodna	

A. Oksym cykloheksanonu

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 750 ml, umieszczonej na łaźni wodnej i zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr, rozpuszcza się 170 g (1,08 mola) siarczanu hydroksyloaminy w 500 ml destylowanej wody. Następnie silnie mieszając wkrapla się w ciągu 60 min 100 g (1,0 mola) świeżo przedestylowanego cykloheksanonu. Temperaturę mieszaniny podczas wkraplania utrzymuje się na wysokości 40°. Po wdropleniu mieszaninę zobojętnia się ostrożnie 20-proc. roztworem węglanu sodowego do pH 4 wobec papierka uniwersalnego.

Oksym cykloheksanonu wydziela się w postaci pulchnego osadu, który odsąca się na porcelanowym sączku sitowym. Otrzymany oksym suszy się w suszarce próżniowej w temp. 40°.

Wydajność ok. 60 g oksymu (ok. 55% wyd. teor.).

B. Kaprolaktam

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml zaopatrzonej w mieszadło i termometr i umieszczonej na łaźni wodnej, wlewa się 180 g 20-proc. oleum. Następnie mieszając wprowadza się porcjami 60 g oksymu. Ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna należy kolbę chłodzić, utrzymując temp. 85—95°. Po wprowadzeniu całkowitej ilości oksymu, należy kontynuować mieszaninę jeszcze przez 2 godz, cały czas utrzymując temp. 85—95°.

Po 2 godz wyłącza się mieszadło i mieszaninę reakcyjną wylewa się powoli, mieszając, do 35-proc. roztworu wodorotlenku sodowego, utrzymując temperaturę zubojetniania nie wyższą niż 40°.

Mieszanina rozdziela się na dwie warstwy, górna zawiera surowy kaprolaktam, dolna — wodny roztwór siarczanu sodowego.

Surowy kaprolaktam poddaje się destylacji pod próżnią. Początkowo dla oddzielenia wody stosuje się próżnię 60—100 mm Hg, następnie dla oczyszczenia 5—10 mm Hg (*tw.* 140°₁₂).

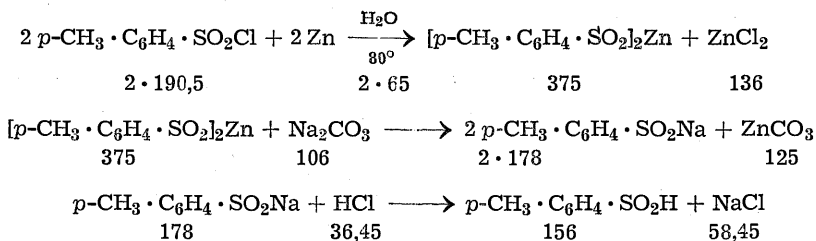
Wydajność 40 g (ok. 70% wyd. teor.)

Literatura

1. Hopf H., Muller A., Wenger F.: Die Polyamide, Springer Verlag 1954.
2. CIOS nr 550, Synthetic Fibre Developments in Germany London 1945.

28. Kwas *p*-toluenosulfinowy

Opracował W. Trochimczuk



Odczynniki

<i>p</i> -Toluenosulfochlorek	47,5 g
Cynk (pył)	40 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 40-proc.	20 ml
Kwas solny 10-proc.	55 ml
Węglan sodowy	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 1 l
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem ręciovym
Chłodnica zwrotna
Termometr
Lejek sitowy
Parownica
Zlewka 250 ml
Łaźnia olejowa

Kolbę kulistą z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzoną w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem ręciovym, chłodnicę zwrotną i termometr, umieszcza się w łaźni olejowej. Po uruchomieniu mieszadła do kolby wlewa się 300 ml wody, ogrzewa się ją do temp. 70° i wsypuje 40 g (0,6 mola) pyłu cynkowego (I) oraz małymi porcjami 47,5 g (0,25 mola) dobrze sproszkowanego *p*-toluenosulfochlorku.

Temperatura reagentów podnosi się samorzutnie do ok. 80°. Po 10 min zawartość kolby ogrzewa się do temp. 90° i dodaje się powoli 20 ml (0,2 mola) 40-proc. roztworu wodorotlenku sodowego oraz węglan sodowy dopóty, dopóki roztwór nie stanie się silnie alkaliczny (2).

Wytrącony osad odsącza się przez bibułę w porcelanowym lejku sitowym, a przesącz po dodaniu 100 ml wody ogrzewa ponownie w kolbie w temp. 80—90° przez ok. 15 min i ponownie odsącza powstały osad.

Roztwór przelewa się do parownicy i odparowuje na łaźni wodnej w temp. 80—90° do objętości ok. 80 ml, chłodzi się go lodem, a wydzielone kryształy oddziela się od ługu pokryształizacyjnego na lejku sitowym.

Wydajność 33 g (62% wyd. teor.) $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

W zlewce poj. 250 ml, zawierającej 50 ml zimnej wody, rozpuszcza się 27 g (0,15 mola) soli sodowej kwasu *p*-toluenosulfonowego. Następnie roztwór zakwasza się ostrożnie 55 ml (0,15 mola) 10-proc. roztworu kwasu solnego (3). Wydzielony osad odsącza się na lejku sitowym i suszy pomiędzy dwoma arkuszami bibuły (4).

Wydajność: ok. 21 g (54% wyd. teor. w stosunku do *p*-toluenosulfochlorku) kwasu *p*-toluenosulfonowego (5) o *tt.* 85°.

U w a g i

1. Pył cynkowy o zawartości cynku powyżej 90%.
2. Węglan sodowy należy dodawać niewielkimi porcjami, gdyż podczas zobojętniania występuje silne pienienie.
3. Należy unikać nadmiaru kwasu solnego.
4. Dobre wyniki można osiągnąć przez odcisnięcie wody na prasie.
5. Kwas *p*-toluenosulfonowy używany jest jako aktywator polimeryzacji redoksy w temperaturze pokojowej, nie powodujący zabarwienia otrzymanego produktu ^{1, 2}.

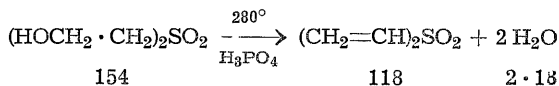
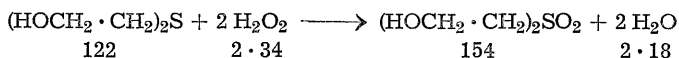
Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda opracowana została wg Vogla ³. Kwas *p*-toluenosulfonowy można również otrzymać przez działanie na *p*-toluenosulfochlorok jodkiem sodowym ⁴ lub aktywowanym magnezem ⁵.

L i t e r a t u r a

1. Bredereck H., Bäder E.: Ber. 87, 129 (1954).
2. Brauer G. M., Burns F. R.: J. Polymer Sci. 19, 311 (1956).
3. Vogel A. I.: Practical Organic Chemistry, Longmans, Green and Co. London 1954 str. 784.
4. Gebauer-Füllnegg E., Riess E., Ilse E.: Monatsh. f. Chemie, 49, 45 (1924).
5. Gilman H., Fothnergill R. E.: J. Am. Chem. Soc. 50, 804 (1928).

29. Sulfon dwuwinylowy

Opracował W. Trochimczuk



Odczynniki

Aparatura

Siarczek 2,2'-dwohydroksyety-
lowy (tiodwuglikol) (1) 100 ml
Kwas fosforowy 60-proc. 903,5 ml
Nadtlenek wodoru 30-proc.
(perhydrol) 245 ml
Jodek potasowy roztwór 1-proc.
Skrobia roztwór
Kwas pikrynowy

Kolba kulista 500 ml
Kolba destylacyjna 2 l
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym
ciśnieniem
Chłodnica zwrotna
Termometr
Wkraplacz
Łaźnia wodna z lodem

A. Sulfon 2,2'-dwohydroksyetylowy

Kolbę kulistą poj. 500 ml, zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr, umieszcza się w łaźni z lodem. Do kolby wlewa się 122 g (100 ml, 1 mol) tiodwuglikolu i 4,9 g (3,5 ml, 0,05 mola) 60-proc. kwasu fosforowego, a do wkraplacza — 270 g (245 ml, 2,02 mola) 30-proc. perhydrolu.

170 g (153 ml, 1,5 mola) perhydrolu wkrapla się do kolby przez okres ok. 2 godz tak, aby temperatura nie przekroczyła 70°. Następnie zawartość kolby ogrzewa się powoli do łagodnego wrzenia i dodaje kroplami pozostałą ilość perhydrolu. Ogrzewanie prowadzi się jeszcze przez 3—4 godz aż do zaniku reakcji na obecność H_2O_2 z 1-proc. roztworem jodku potasowego wobec skrobi jako wskaźnika.

Wprowadzoną i wytworzoną w czasie reakcji wodę usuwa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (2).

Otrzymany sulfon 2,2'-dwohydroksyetylowy używa się do syntezy sulfonu dwuwinylowego bez oczyszczania.

Wydajność ok. 150 g (ok. 100% wyd. teor.).

B. Sulfon dwuwinylowy

1300 g (900 ml, 13 moli) 60-proc. kwasu fosforowego, umieszczonego w kolbie destylacyjnej poj. 2 l odwadnia się pod zmniejszonym ciśnieniem przez ogrzewanie w temp. 300°₂₀ (3).

Po ukończonym odwadnianiu temperaturę kwasu obniża się do 280°₂₆ i przez kapilarę aparatury dodaje się powoli z wkraplacza 150 g (ok. 1

mola) sulfonu 2,2'-dwohydroksyetylowego (4). Powstający sulfon dwuwinylowy i woda oddestylowują i tworzą w odbieralniku dwie warstwy. Warstwę olejową poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (90—92°).

Otrzymuje się czysty sulfon dwuwinylowy (5) w postaci bezbarwnej, lepkiej cieczy (6).

Wydażność: ok. 80 g (ok. 70% wzgl. ilości sulfonu 2,2'-dwohydroksyetylowego użytego do syntezy). Preparat stabilizuje się przez dodatek 0,05% kwasu pikrynowego.

U w a g i

1. Siarczek 2,2'-dwohydroksyetylowy (tiodwuglikol) można otrzymać z chlorohydryny etylenowej i siarczku sodowego¹ lub w fazie gazowej z tlenu etylenu i siarkowodoru².

2. Nie wolno prowadzić destylacji bez uprzedniego całkowitego usunięcia nadtlenu wodoru. Obecność nadtlenu wodoru może spowodować niebezpieczny wybuch.

3. Kolba aparatury musi być wykonana z dobrego szkła (Jena). Miejsce pracy należy odgrodzić ekranem ze szkła bezpiecznego i zachować ostrożność lub pracować pod wyciągiem.

4. Wkraplanie należy prowadzić z taką szybkością, aby nie spowodować wypienienia zawartości kolby oraz ograniczyć do minimum powstawanie białych dymów, świadczących o spalaniu się odwadnianej substancji.

5. Sulfon dwuwinylowy jest monomerem czterofunkcyjnym i bywa używany przy kopolimeryzacji jako czynnik sieciujący.

6. Sulfon dwuwinylowy jest związkiem silnie drażniącym skórę. Skazenia należy natychmiast usuwać wodą z mydłem.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda została opracowana przez Overbergera i współpr.³

Sulfon dwuwinylowy można także otrzymać przez odacetylowanie dwuoctanu sulfonu 2,2'-dwohydroksyetylowego³, przez utlenienie siarczku dwuwinylowego kwasem nadbenzoesowym⁴ i przez utlenienie i następnie dehalogenację siarczku 2,2'-dwuchloroetylowego (iperytu)^{5,6}.

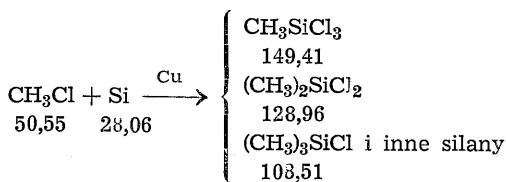
Ogólne wiadomości o syntezie i własnościach sulfonów winylowych podaje monografia Schildknechta⁷.

L i t e r a t u r a

1. Organic Syntheses, J. Wiley. London, Coll. Vol. II 1946, str. 576.
2. Nenitzescu C., Scarlatescu N.: Ber. 68, 587 (1937).
3. Overberger G. C. i in.: J. Org. Chem. 19, 1486 (1954).
4. Lewin L. N.: J. Prakt. Chem. 127, 77 (1930).
5. Kretow A. E.: J. Russ. Phys. Chem. Soc. 62, 1 (1930).
6. McCombie A.: J. Chem. Soc. 1931, 1913.
7. Schildknecht C. E.: Polimery winylowe. (tłum. z ang.) PWT. Warszawa 1956, str. 643.

30. Metylochlorosilany

Opracował L. Zakrzewski



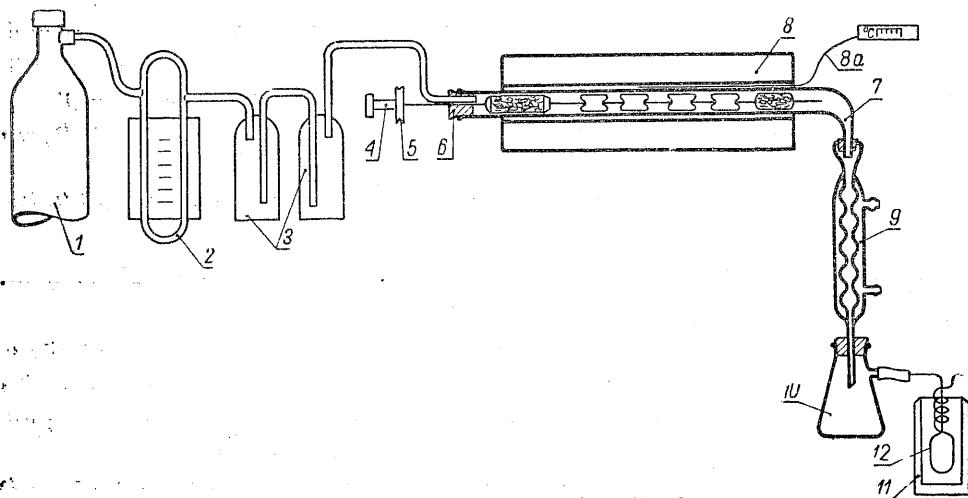
Odczynniki

Chlorek metylu z butli	
Azot z butli	
Krzem krystaliczny (2)	640 g
Miedź w proszku (3)	113 g

Aparatura

Zestaw wg rys. II-9
Zestaw destylacyjny o sprawności ok.
30—40 pólk teoretycznych

Przy prowadzeniu syntezy metylochlorosilanów bardzo ważną rolę odgrywa staranne przygotowanie aparatury (rys. II-9).



Rys. II-9. Aparatura do syntezy metylochlorosilanów:

1 — butla stalowa z chlorkiem metylu, 2 — przepływomierz (fleometr), 3 — płuczki (pusta zabezpieczająca, ze stęż. H_2SO_4), 4 — łożysko mieszadła, 5 — kołko napędowe mieszadła, 6 — korek, 7 — rura reakcyjna, 8 — piec ogrzewający, 8a — termoelement i wskaźnik temperatury, 9 — chłodnica wodna, 10 — odbieralnik, 11 — naczynie Dewara, 12 — naczynie wykrapłające

Zasadniczym elementem zestawu jest szklany lub metalowy reaktor rurowy o średnicy wewnętrznej 50 mm i dług. ok. 120 cm. Wewnątrz reaktora znajduje się mieszadło wykonane z gładkiego drutu miedzianego o średnicy ok. 5 mm. Montaż zestawu rozpoczyna się od załadowania reak-

tora. W tym celu rozdrabnia się krzem do proszku i przesiewa przez sito odrzucając odsiew grubszy niż $80\ \mu$ (2). Przesiany proszek miesza się z proszkiem miedzi w proporcji 640 g Si i 113 g Cu. Do lekko pochyło położonego reaktora wkłada się od strony dużego otworu tampon waty szklanej, potem wstawia się mieszadło i wsypuje całą ilość ładunku. Wprowadza się teraz drugi tampon waty szklanej tak, aby zawarta między tamponami masa reakcyjna Si + Cu zajmowała długość 50—60 cm. Łapy mieszadła znajdują się tylko w przestrzeni zajętej przez masę reakcyjną. Reaktor zamyka się korkiem gumowym, przez którego otwór środkowy dość lekko ale zarazem szczelnie przechodzi wał mieszadła. Zamknięty reaktor rurowy wstawia się do pieca w ten sposób, aby na zewnątrz wystawały odcinki rury długości 10—15 cm. Pomiedzy gniazdo pieca a ścianki rury reakcyjnej dobrze jest włożyć kawałki sznura azbestowego, aby reaktor mocno tkwił w otworze. Na wystający koniec wału nakłada się kołko napędowe i łożysko uniemożliwiające wzdłużne przesuwanie się mieszadła. W boczny otwór korka wstawia się szklaną rurkę, służącą do wprowadzenia chlorku metylu. Dalsze elementy aparatury montuje się wg schematu podanego na rys. II-9. Do łączenia należy używać możliwie krótkich odcinków węży gumowych, zamoczonych uprzednio w ciekłej parafinie.

Po włączeniu ogrzewania pieca i mieszadła przez układ przepuszcza się strumień azotu z szybkością 100—150 cm^3/min . Gdy temperatura reaktora osiągnie 270° , doprowadzenie azotu zamyka się i rozpoczyna wpuszczanie chlorku metylu w ilości 150—200 cm^3/min (20—30 g/godz). Temperatura pieca w początkowym okresie wpuszczania chlorku metylu powinna wynosić $300 \pm 5^\circ$. Gdy u wylotu chłodnicy wodnej pojawią się pierwsze krople kondensatu, temperaturę w ciągu kilku godzin obniża się do $280^\circ \pm 5^\circ$ utrzymując na tym poziomie w ciągu całej syntezy. Wraz z pojawieniem się pierwszych kropli produktów do naczynia Dewara wprowadza się medium chłodnicze o temp. ok. -15° . Reakcję prowadzi się dopóty, dopóki tempo skraplania w chłodnicy wodnej nie zmaleje poniżej 3—4 kropel na minutę. Czas trwania syntezy wynosi 100—150 godz.

Otrzymaną w obydwu odbieralnikach ciecz w ilości 1500—2000 g zlewa się razem (1) i poddaje rektyfikacji.

Do rektyfikacji trzeba użyć kolumny o sprawności co najmniej 30 pól teoretycznych. Kolumny półkowe nie nadają się, gdyż ilość cieczy zatrzymanej jest w nich zbyt duża. Kolumna musi mieć dobrą izolację (najlepszy jest posrebrzony płaszcz próżniowy). Głowica destylacyjna powinna zapewniać możliwość regulacji stopnia deflegnacji w granicach $1:15 \div 1:30$.

Odbiera się następujące frakcje:

- | | |
|------------------------|---------------------------------------|
| I. <i>tw.</i> do 53° | IV. <i>tw.</i> 65—66° |
| II. <i>tw.</i> 53—59° | V. <i>tw.</i> 66 — do końca (ok. 70°) |
| III. <i>tw.</i> 59—65° | |

Frakcja I — są to ubocznie powstające chlorosilany (głównie $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$).

Frakcja II — jest to azeotrop $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{SiCl}_4$ oraz nadmiar jednego składnika azeotropowego. Przy nadmiarze SiCl_4 (*tw.* 57,6°) gęstość frakcji II jest wyższa od 1,16 (20°), przy nadmiarze $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (*tw.* 57,7°) gęstość frakcji II jest mniejsza od podanej wartości. Frakcja II stanowi półprodukt do dalszej przeróbki na polimery. Wydajność II frakcji wynosi 5—7% całej destylowanej ilości.

Frakcja III — jest mieszaniną związków frakcji II i CH_3SiCl_3 .

Frakcja IV — jest to CH_3SiCl_3 (*tw.* 65,5°) zanieczyszczony $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (*tw.* 70,0°). Wyd. teor. 15—40%.

Frakcja V — jest to $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (*tw.* 70°) zanieczyszczony CH_3SiCl_3 w ilości do 30%. Wydajność frakcji 10—40%.

Składniki frakcji IV i V stanowią najcenniejsze surowce do dalszej przeróbki na polimery. Wydzielenie tych związków w stanie czystym wymaga powtórnej destylacji obydwu frakcji. Gdy w czasie powtórnej destylacji temperatura osiągnie już wartość stałą, dobrze jest skontrolować czystość destylatu badając jego gęstość. Odpowiednie wartości dla czystych związków wynoszą:

$$\begin{array}{ll} \text{CH}_3\text{SiCl}_3 & d^{20} = 1,278 \pm 0,002 \\ (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 & d^{20} = 1,073 \pm 0,002 \end{array}$$

W tak złożonym procesie jak synteza metylochlorosilanów trudno jest jednoznacznie określić wydajność. Przyjęło się, że miarą wydajności jest ilość otrzymanego $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Powinna ona wynosić 30—45% całkowitej ilości surowych metylochlorosilanów.

Wydajność więc czystego dwumetylodwuchlorosilanu wynosi 445—900 g.

U w a g i

1. Metylochlorosilany są związkami łatwo rozkładającymi się pod wpływem wilgoci z wydzielaniem chlorowodoru. Wszelkie manipulacje z metylochlorosilanami należy przeprowadzać w możliwie suchym środowisku. Całkowicie wysuszone muszą więc być wszystkie elementy aparatury, suche muszą być też butelki, do których zbiera się produkty. Stosowanie szlifów jest bardzo polecane, choć należy je starannie smarować ze względu na łatwość zapiekania się.

2. Krzem krystaliczny dostarczany jest w formie grubych nieregularnych kawałków, które należy rozdrobnić na łamaczu i zemleć na młynie kulowym. Drobnio zmielony proszek przesiewa się przez sito odrzucając pozostałość grubszą od 80 μ . Wytwórca z reguły załącza analizę dostarcza-

nego produktu. Do syntezy silanów nadaje się krzem zawierający mniej niż 1,8% Fe, mniej niż 0,6% Al i więcej niż 97% Si.

3. Miedź w proszku dostarczana przez przemysł rafinerii metali kolorowych zupełnie dobrze spełnia zadanie katalizatora. Posiada ona uziarnienie poniżej 60 μ i nie wymaga żadnego rozdrobnienia.

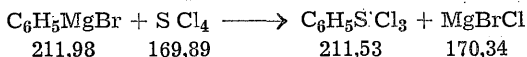
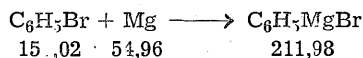
Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda otrzymywania opracowana została przez Rochowa^{1,2}. Metylochlorosilany można również otrzymać metodą Grignarda z chlorku metylomagnezowego i z czterochlorku krzemu w suchym eterze^{3,4}. Ogólne informacje o syntezie i własnościach podane są w monografiach Bażanta⁵ oraz Andrianowa⁶.

Literatura

1. Rochow E. G.: J. Am. Chem. Soc. 67, 963 (1945).
2. Rochow E. G.: Inorganic Synthesis, New York 1950, str. 30.
3. Kipping F. S.: Proc. Chem. Soc. 21, 65 (1905).
4. Gilliam W. F. i inni: J. Am. Chem. Soc. 63, 801 (1941).
5. Bażant V.: Silikony (tłum. z czes.k.) PWT. Warszawa 1955.
6. Andrianow K. A.: Kremniorganicheskie Sojedinienia, Goschimizdat, Moskwa 1955.

31. Fenylotrójchlorosilany

Opracował L. Zakrzewski



Odczynniki

Aparatura

Bromobenzen	265 g	2 kolby kuliste z trzema szyjami 1 l, 3 l
Magnez (wiórki)	363 g	2 mieszadła mechaniczne z uszczelnieniem rตciowym lub szlifowym (KPG)
Eter	230 g	Wkraplacz
Jod		Chłodnica zwrotna
Czterochlorek krzemu	210 g	Rurki z chlorkiem wapniowym
Eter	910 g	Łaźnia grzejna (elektryczna lub wodna)
Mieszanina oziębająca		Zestaw do destylacji

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 1 l zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz oraz mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rตciowym lub szlifowym (KPG) wprowadza się 363 g (1,5 mola) czystego magnezu w wiórkach oraz ok. 35 ml bezw. eteru z odrobiną jodu. Kolbę umie-

szcza się na łaźni grzejnej (1). Zarówno wylot chłodnicy zwrotnej, jak i wkraplacza należy zaopatrzyć w rurki osuszające z chlorkiem wapniowym. Zawartość kolby podgrzewa się do wrzenia i rozpoczyna wkraplanie mieszaniny 265 g (172 ml, 1,5 mola) czystego bromobenzenu i 200 g (275 ml) bezw. eteru. Po wkropleniu pierwszych 10—20 ml tego roztworu uruchamia się mieszadło, usuwa łaźnię grzejną i obserwuje czy reakcja przebiega dalej kosztem własnego ciepła (tzn. czy roztwór wrze w miarę dodawania dalszych kilku kropel mieszaniny bromobenzen-eter). Ogrzewanie wstępne należy prowadzić dopóty, dopóki nie rozpocznie się samorzutna reakcja (2). Szybkość dodawania eterowego roztworu bromobenzenu reguluje się tak, aby zawartość kolby intensywnie wrzała. Po zakończeniu wkraplania, które trwa 1,5—2 godz wprowadza się dodatkowo 100 ml bezw. eteru i ogrzewa zawartość kolby na łaźni jeszcze przez 2 godz.

Otrzymany ciemnobrunatny roztwór zawiera 1,38—1,42 mola czystego bromku fenylomagnezowego i jest substratem do następnej reakcji.

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 3 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, z uszczelnieniem rtęciowym lub szlifowym (KPG), wkraplacza, chłodnicę zwrotną i termometr, wlewa się 800 g (1 100 ml) bezw. eteru i 210 g (140 ml, 1,25 mola) czterochloru krzemu. Po uruchomieniu mieszadła roztwór ochładza się do temp. ok. -5° i wkrapla w tej temperaturze całą ilość (ok. 1,4 mola) otrzymanego poprzednio roztworu bromku fenylomagnezowego (3). Po wkropleniu, zawartość kolby powoli ogrzewa się do temperatury wrzenia eteru i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2 godz ciągle mieszając. W czasie podgrzewania z roztworu wypada grubo krystaliczny osad soli magnezowej. Po oziębieniu do temperatury pokojowej mieszaninę odsącza się od $MgClBr$, a osad przemywa 150 ml eteru. Z przesączu odpędza się eter, a pozostałość poddaje destylacji frakcyjnej na do-grzewanej kolumnie o sprawności ok. 5-ciu póltek teoretycznych. Frakcja $199-202^{\circ}$ stanowi surowy $C_6H_5SiCl_3$ o czystości wystarczającej do dalszej przeróbki na polimery krzemoorganiczne. Czysty $C_6H_5SiCl_3$ wrze w temp. $201,5^{\circ}$ ($d^{20}_D = 1,3256$).

Wydatność produktu wrzącego w temp. $199-202^{\circ}$ wynosi 140—150 g (41,5—44,5% wyd. teor. w przeliczeniu na bromobenzen).

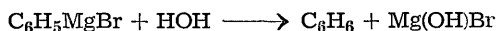
U w a g i

1. Stosowanie łaźni wodnych nie jest wskazane. Przypadkowe pęknięcie kolby, w której znajduje się roztwór bromku fenylomagnezowego prowadzi do gwałtownej reakcji tego odczynnika z wodą. Osoby znajdujące się w pobliżu mogą ulec opryskaniu i poparzeniu. Najlepsze są łaźnie elektryczne regulowane autotransformatorem lub opornikiem.

2. Nie wolno w żadnym wypadku rozpoczynać wkraplania większych ilości bromobenzenu przed rozpoczęciem reakcji. Nadmiar tego odczynnika wywołuje gwałtowne wrzenie eteru, którego pary przechodzą przez chłodnicę zwrotną, wypierają rtęć z zamknięcia rtęciowego, a w krańcowych przypadkach mogą nawet spowodować rozsadzenie kolby.

3. W przepisie reakcji czterochlorku krzemu z bromkiem fenylomagnezowym zakłada się, że z pierwszego etapu syntezy otrzymuje się 1,4 mola bromku fenylomagnezowego. W stosunku do tej ilości podana jest ilość użytego do reakcji czterochlorku krzemu. Lepiej jest jednak oznaczyć bromek fenylomagnezowy w eterowym roztworze i w zależności od wyników analizy skorygować podane w przepisie proporcje. Oznaczenie wykonuje się następująco:

Do zlewki poj. 200 ml wprowadza się 10 ml ściśle odmierzonego eterowego roztworu bromku fenylomagnezowego i 10 ml eteru. Do roztworu dodaje się powoli 150 ml wody. Następnie do próbki wprowadza się 30 ml 1 n kwasu solnego i ogrzewa do temp. ok. 45°. Zachodzą następujące procesy chemiczne:



Po ostudzeniu nadmiar kwasu odmiareczkowuje się 0,5 n NaOH wobec fenoloftaleiny. Wynik wylicza się wg wzoru:

$$n = 3 - \frac{z}{20}$$

gdzie:

n — normalność eterowego roztworu $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$,

z — objętość 0,5n NaOH zużyta do miareczkowania, ml.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda opracowana została przez Dilttheya¹ i uzupełniona przez Kippinga². Fenylotrójchlorosilan powstaje również w bezpośredniej reakcji krzemu z chlorobenzenem³. Jest to przemysłowa metoda otrzymywania tego związku.

Ogólne informacje o syntezie i własnościach znajdzie czytelnik w monografii Bażanta⁴.

Literatura

1. Diltthey W., Ednardof F.: Ber 37, 1139 (1904).
2. Kipping F. S.: Trans. Chem. Soc. 101, 2106 (1911).
3. Rochow E. G.: J. Am. Chem. Soc. 67, 1772 (1945).
4. Bażant V.: Silikony (tłum. z czesk.) Warszawa PWT. 1955.

Opracował L. Zakrzewski

1. Użycie jeszcze lżejszego azeotropu jest korzystne, gdyż w azeotropie takim jest więcej reagującego składnika — chlorotrójmetylosilanu, a mniej „balastu” czterochloru krzemu. Wymaga to jednak modyfikacji w przepisie. Niepotrzebne jest bowiem stosowanie tak dużej ilości roztworu wodorotlenku sodowego. Szczegółowe omówienie roli ługu znajdzie czytelnik w literaturze źródłowej¹.

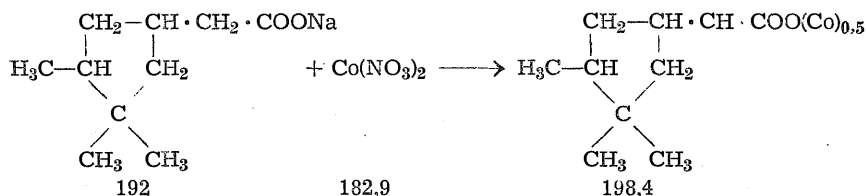
W podobny sposób można otrzymać sześciometylodwusiloksan z czystego chlorotrójmetylosilanu wg przepisu Sauera.

Literatura

1. Chvalovsky V., Bažant V.: Chem. Listy, 51, 108 (1957).
2. Sauer R. O.: J. Am. Chem. Soc. 66, 1707 (1944).

33. Naftenian kobaltawy (sykattywa strącana)

Opracował R. T. Sikorski



Odczynniki

Azotan kobaltawy	37 g
Kwasy naftenowe (1)	100 g
Benzyna lakowa techn.	800 g
Wodo. tlenek sodowy	
roztwór 10-proc.	156 g
Tlenek wapniowy	100 g

Aparatura

Kolba kulista z dwoma szyjami	500 ml
Chłodnica zwrotna	
Zlewka 250 ml	
Zlewka 500 ml	
Garnek emaliowany 2 l	
Różdzielacz 1,5 l	
2 Bagietki szklane ϕ 4, 8 mm	
Termometr do 120°	

Do kolby kulistej z dwoma szyjami, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr, poj. 500 ml, wlewa się 100 g kwasów naftenowych i 156 g (0,39 mola) 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego (2). Kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. ok. 90°, mieszając często przez wstrząsanie. Po 0,5 godz dolewa się do kolby przez chłodnicę zwrotną 50 ml ciepłej (60°) wody destylowanej. Po 1 godz powstałe mydła sodowe kwasów naftenowych tworzą jednorodny roztwór. Od tego momentu ogrzewa się jeszcze przez 15 min i chłodzi. Tak otrzymany roztwór mydeł sodowych kwasów naftenowych używa się następnie do wytworzenia mydeł kobaltowych (3).

W czasie zmydlenia kwasów naftenowych przygotowuje się roztwór azotanu kobaltowego. W tym celu oblicza się wg oznaczonej liczby zmydlenia kwasów naftenowych ilość metalu niezbędną do wytworzenia soli naftenowej (4).

W zlewce poj. 500 ml rozpuszcza się 37 g (0,202 mola) azotanu kobaltowego (5) w 333 ml wody destylowanej.

Następnie jeszcze ciepły (70°) 10-proc. roztwór wodny naftenianu sodowego przelewa się do garnka emaliowanego poj. 2 l, dodaje 800 g benzyny lakowej i możliwie najsilniej mieszając bagietką szklaną ogrzewa się roztwór (6) do temp. ok. 100° (7). Następnie dolewa się małym strumieniem roztwór soli kobaltowej, mieszając zawartość garnka bagietką (8). Po wlaniu całej ilości roztworu azotanu kobaltowego przerywa się ogrzewanie i w pobranej próbce sprawdza alkaliczność przez dodanie kilku kropel fenoloftaleiny, która nie powinna się zabarwiać (9). Po uzyskaniu pozytywnej próbki kontrolnej mieszaninę ogrzewa się przez 30 min w temp. ok. 70°. Następnie przerywa się ogrzewanie i odstawia garnek pod przykryciem do ostygnięcia i rozdzielenia się warstw wodnej i benzynowej. Po ostygnięciu zlewa się górną warstwę benzynową znad warstwy dolnej wodnej. Następnie przelewa się benzynowy roztwór naftenianu kobaltowego do rozdzielacza poj. 1,5 l, do którego dodaje się 500 ml wody destylowanej ogrzanej do temp. 70°, lekko wytrząsa i odstawia do rozdzielania (10). Po rozdzieleniu górnej warstwy benzynowej od dolnej warstwy wodnej czynność przemywania roztworu sykatywy powtarza się jeszcze czterokrotnie. Pozostały w rozdzielaczu roztwór naftenianu osusza się następnie przez wytrząsanie ze 100 g tlenku wapniowego. Odwodniony roztwór sykatywy w il. ok. 850 g przelewa się do słoika. W pobranej próbce oznacza się suchą pozostałość (11) i rozcieńcza obliczoną ilością benzyny lakowej do 10-proc. stężenia naftenianu kobaltowego w roztworze.

Naftenian kobaltawy ma barwę niebiesko-czerwoną. Zawartość kobaltu w stałej sykatywie wynosi 15%, 1 g 10-proc. roztworu naftenianu kobaltowego zawiera 0,015 g kobaltu. Naftenian kobaltu stosowany jest jako katalizator przy schnięciu olejów roślinnych oraz żywic poliestrowych.

U w a g i

1. Kwasy naftenowe są mieszaniną jednokarboksylowych kwasów pięcio- i sześciowęglowych związków karbocyklicznych. Skład mieszaniny oraz jej własności zależą od źródła i metody otrzymania. Obok wolnych kwasów w mieszaninie kwasów naftenowych występują także kilkuprocentowe domieszki estrów kwasów naftenowych.

Z tego powodu nie podano w reakcji ciężarów cząsteczkowych. Obliczenia zaś ilości wodorotlenku sodowego do otrzymywania soli sodowych należy dokonywać wg liczby zmydlenia (a nie liczby kwasowej) kwasów naftenowych.

2. Sykatywy strącane mają wyższą zawartość metali od sykatyw topionych, są jaśniejsze i bardziej aktywne oraz stabilne. Otrzymuje się je przez strącenie z wodnego roztworu naftenianu sodowego przy użyciu wodnego

roztworu soli metalu wielowartościowego (w tym przypadku azotanu kobaltowego). Najdogodniejsze w stosowaniu są roztwory ok. 10-procentowe. Ilość wodorotlenku sodowego potrzebną do zmydlenia kwasów naftenowych oblicza się wg ich liczby zmydlenia, z 10% nadmiarem.

Liczbę zmydlenia oznacza się następująco: 0,5 g kwasów naftenowych odważa się z dokładnością do 0,0001 g i przenosi ilościowo do kolby stożkowej poj. 300 ml. Następnie do kolby wlewa się pipetą 25 ml 0,5n alkoholowego roztworu wodorotlenku sodowego. Taką samą ilość wodorotlenku wlewa się do drugiej kolby stożkowej poj. 300 ml. Obydwie kolby umieszcza się pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej i ogrzewa w temp. ok. 100° przez 1 godz. Następnie kolby studzi się pod bieżącą wodą i miareczkuje 0,5 n kwasem solnym wobec fenoloftaleiny

$$LZ = \frac{28,05(a - b)}{c}$$

gdzie:

- a — objętość ściśle 0,5 n kwasu solnego zużytego na zmiareczkowanie ślepej próbki, ml,
- b — objętość ściśle 0,5 n kwasu solnego zużytego na zmiareczkowanie próbki badanej, ml,
- c — ciężar odważki, g,

28,05 — współczynnik przeliczeniowy na 1 mg wodorotlenku potasowego,

LZ wyraża się w mg wodorotlenku potasu w przeliczeniu na 1 g badanej próbki.

3. Roztwór ten nadaje się do strącania sykatyw ołowiowych lub manganawych.

4. (1 mol) NaOH odpowiada: 91,4 g (0,50 mola) azotanu kobaltowego; 15,6 g NaOH odpowiada 37 g azotanu kobaltowego łącznie z 10-proc. nadmiarem.

5. Ilość azotanu kobaltowego obliczona dla kwasów naftenowych o $LZ = 200$.

6. Zawartość garnka stanowi w zasadzie emulsja wodnego roztworu naftenianu sodowego w benzynie. Dodatek benzyny przed strącaniem sykatywy ma na celu natychmiastowe rozpuszczenie soli kobaltowej kwasów naftenowych w miarę jej wytrącania się z roztworu wodnego. Pozwala to na stosunkowo łatwe oddzielenie powstałej sykatywy od roztworu soli nieorganicznych. Sykatywy można też strącać bez dodatku benzyny. Jednak późniejsze sączenie i przemywanie następuje poważne trudności.

7. Garnek należy ustawić na szerokiej tacy z wysokimi brzegami, aby w przypadku zapalenia się mieszaniny nie nastąpiło jej wyrzucenie na stół laboratoryjny. W czasie trwania procesu należy operować otwartym ogniem z dużą ostrożnością i pracować pod wyciągiem, ogrzewać krytą maszynką elektryczną.

8. Powstającą w garnku pianę należy rozbijać silnie mieszając bagietką.

9. Alkaliczny odczyn roztworu świadczy o obecności w nim niestrąconych naftenianów sodu. W tym przypadku należy dolać do garnka dodatkową ilość (ok. 10 ml) roztworu azotanu kobaltowego i po wymieszaniu powtórnie sprawdzić alkaliczność roztworu.

10. Mieszanina rozdziela się na dwie warstwy. W górnej znajduje się benzynowy, wilgotny, roztwór naftenianu kobaltowego, w dolnej zaś — wodny roztwór azotanu sodowego oraz nadmiar azotanu kobaltowego.

11. W zamkniętym naczyniu wagowym odważa się z dokładnością do 0,0001 g ok. 10 g roztworu naftenianu kobaltowego. Roztwór przelewa się na starowaną szalkę Petriego (o ok. 4 cm) i pozostawia do odparowania na powietrzu. Naczynko wagowe waży się powtórnie i z różnicy ciężarów oblicza się ilość wylanego roztworu sykatywy. Następnie przenosi się szalkę z analizowaną próbką do suszarki próżniowej i suszy w temp. 50° do stałej wagi.

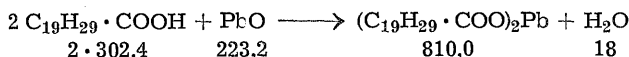
Metody otrzymywania. Analizę własności, zastosowanie^{1,2} oraz otrzymywanie naftenianów opisano w literaturze^{2,3}.

Literatura

1. *Hadert H.*: Neues Rezeptbuch für die Farben- und Lackindustrie C. Vincentz Verlag, Hannover 1952, str. 154.
2. *Stock E.*: Taschenbuch für die Farben und Lackindustrie, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH Stuttgart, 1954, str. 450.
3. *Roon L.*: pat. amer. 2 139 134.

34. Żywiczian ołowiawy, topiony (sykatywa)

Opracował R. T. Sikorski



Odczynniki

Kalafonia ekstrakcyjna	210 g
Glejta	25 g
Olej lniany, rafinowany	2 g
Benzyna lakowa (tw. 140—160°)	100 g

Aparatura

Zlewka porcelanowa lub garnek emaliowany	500 ml
Termometr do 360°	
Moździerz porcelanowy ϕ 10 cm	
Taca metalowa	25 × 15 cm
Bagietka szklana	ϕ 3 mm
Łażnia piaskowa	

210 g kalafonii rozdrabnia się w moździerzu porcelanowym. Kalafonię wysypuje się do starowanej zlewki porcelanowej poj. 500 ml, umocowuje przy pomocy łapy termometr do 360° tak, aby zbiornik rtęci termometru

znajdował się w połowie wysokości warstwy żywicznej. Następnie ostrożnie ogrzewa się zlewkę na łaźni piaskowej, mieszając żywicę bagietką szklaną lub łopatką porcelanową do stopienia kalafonii, co trwa ok. 0,5 godz. Po całkowitym stopieniu kalafonii wprowadza się do zlewki w temp. ok. 150° kolejno w 10-ciu porcjach 25 g glejty, uprzednio dokładnie utartej z 2 g oleju lnianego (1). W czasie dodawania glejty (tj. w ciągu 1 godz) należy dokładnie mieszać zawartość zlewki. Podnosi się także w tym czasie temperaturę żywicy stopniowo tak, aby przy końcu dodawania glejty osiągnąć temp. 230°. Następnie ogrzewa się mieszaninę do temp. 230—250°, aż do uzyskania dodatniego wyniku próbki kontrolnej (2), co trwa ok. 2 godz. Gotowy produkt o temp. 160° wlewa się na tacę metalową i odstawia do ostygnięcia.

Otrzymuje się: 195 g stałej substancji (3) barwy bursztynowej ($d^{20} = 1,310$) o zawartości ołowiu 10—12%. Stosowany jest jako sykatywa w postaci stałej lub w roztworze benzynowym (5).

U w a g i

1. W celu lepszego rozpuszczenia, a tym samym przereagowania glejty ze stopioną kalafonią.

2. Co 0,5 godz należy pobierać bagietką kroplę mieszaniny na szkiełko zegarkowe. Ostygniętą kroplę obserwuje się następnie w świetle przechodzącym. Próbkę uznaje się za pozytywną, gdy nie wykazuje ona zmętnień i niejednorodności i jest przejrzysta.

3. W podobny sposób jak żywiczany ołowiawy otrzymuje się topione żywiczany kobaltu i manganu stosując następujące receptury:

Żywiczany kobaltu: Kalafonia ekstrakcyjna 210 g, węglan kobaltawy 10 g, olej lniany rafinowany 2 g. Otrzymuje się ok. 200 g żywiczany kobaltawy (żywica o barwie czerwonopurpurowej $d^{20} = 1,110$, zawartość kobaltu 2—2,25%).

Żywiczany manganu: Kalafonia ekstrakcyjna 210 g, dwutlenek manganu 10 g, olej lniany rafinowany 2 g. Otrzymuje się ok. 190 g żywiczany manganu (ciało stałe ciemnobrązowe, zawartość manganu 3,4—3,6%).

4. W celu rozpuszczenia sykatywy rozdrabnia się w moździerzu porcelanowym 10 g żywiczany ołowiu (kobaltu lub manganu), wsypuje się do zlewki poj. 200 ml i po stopieniu na łaźni piaskowej przerywa się ogrzewanie i w temp. 150° stopniowo wlewa się ok. 100 g benzyny lakowej. Miesza się do całkowitego rozpuszczenia, odstawia do ochłodzenia i dekantacji. Ze względu na bezpieczeństwo przeciwpożarowe i straty rozpuszczalnika rozpuszczenie można przeprowadzić w kolbie kulistej poj. 200 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Otrzymuje się 10-proc. roztwór sykatywy. W 1 ml roztworu znajduje się ok. 0,009 g ołowiu lub odpowiednio 0,0022 g kobaltu albo 0,0035 g manganu.

Metody otrzymywania. Metody otrzymywania i analizy ¹ żywiczianów topionych opisane są przez Haderta ² oraz w publikacjach patentowych ^{3,4}.

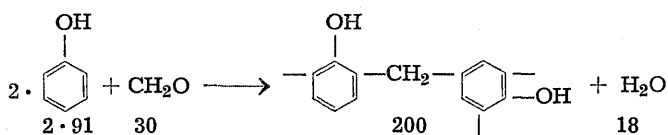
Literatura

1. Kirk R., Othmer D.: Encyclopedia of Chemical Technology, The interscience encyclopedia, INC New York, 1954, str. 195—213.
2. Hadert H.: Neues Rezeptbuch für die Farben und Lackindustrie, C. Vincent Verlag Hannover 1952, str. 154.
3. Roon L., Gothau W.: pat. amer. 2 113 496.
4. Roon L.: pat. amer. 2 139 134.

II. ŻYWICE I TWORZYWA SZTUCZNE

35. Nowolak z fenolu i formaldehydu

Opracował J. Kośmider



Odczynniki

Aparatura typowa

Fenol cz.	94 g
Formalina techn. 30-proc.	85 ml
Kwas solny, 1n	5 ml

do polikondensacji (p. str. 14)

Do kolby kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr odważa się 94 g (1 mol) fenolu, ogrzewa do temp. 40—50°, aby fenol uległ stopieniu i dodaje 85 ml (0,85 mola) 30-proc. formaliny (1). Po wymieszaniu zawartości kolby dodaje się 5 ml (0,005 mola) 1n kwasu solnego. Następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temp. 80° w ciągu 10—15 min. Po osiągnięciu temp. 80° ogrzewanie przerywa się (2). Po 10—20 min od chwili osiągnięcia temperatury wrzenia ciecz mętnieje i następuje rozwarstwienie. Mieszaninę należy ogrzewać jeszcze przez 30 min od momentu pojawienia się zmętnienia, tak aby spokojnie wrzała. Następnie mieszaninę odstawia się na 30 min w spokoju, potem zlewa górną warstwę wodną i usuwa wodę z żywicy przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Destylację prowadzi się w ten sposób, aby temperatura żywicy nie obniżyła się poniżej 50°. W końcowej fazie destylacji, gdy w chłodnicy nie obserwuje się skraplania destylatu, temperaturę podnosi się do 100°. Do wykonania preparatu wystarcza w zupełności próżnia ok. 100 mm Hg. Po zakończeniu destylacji gorącą żywicę wylewa się na blaszaną tackę lub parownicę porcelanową.

Wydajność 100—105 g żywicy.

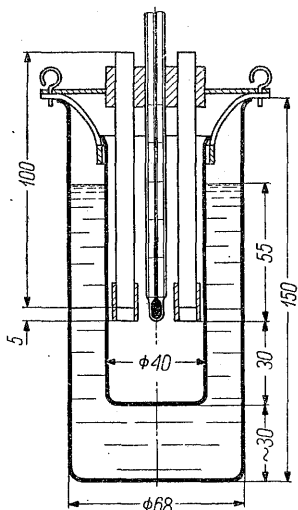
Otrzymany nowolak jest ciałem stałym, przezroczystym, o przełomie muszlowym i barwie od jasnożółtej do czerwonej. Jest to żywica termoplastyczna o c. cz. 300—600, nie rozpuszczalna w wodzie, łatwo rozpuszczalna w alkoholach, acetonie i ługach.

Temperatura mięknięcia wg Krämera-Sarnowa wynosi 60—80°, czas utwardzania z urotropiną 1—2 min.

Pomiar temperatury mięknięcia metodą Krämera-Sarnowa¹

Według metody Krämera-Sarnowa temperatura mięknięcia jest taką temperaturą, przy której 5 g rtęci przebije miękącą żywicę, umieszczoną w znormalizowanym pierścieniu szklanym.

Aparat Krämera-Sarnowa (rys. II-10) składa się z dwóch zlewek szklanych; zlewka wewnętrzna ma wys. 100 mm i ϕ 40 mm, zewnętrzna wys. 150 mm i ϕ 68 mm. W zlewce wewnętrznej, przy pomocy metalowego krążka i korka, umieszcza się termometr i 4 rurki szklane o dług. 100 mm i średnicy wewnętrznej 6 mm. Stopioną żywicą napienia się 4 pierścienie szklane obustronnie szlifowane, wys. 5 mm i średnicy wewnętrznej 6 mm. Żywicę nalewa się z niewielkim nadmiarem, który następnie ścina się ogrzanym nożem. Tak przygotowane pierścienie z żywicą przymocowuje się za pomocą kawałków gumowego węża do rurek w aparacie Krämera-Sarnowa, a następnie nalewa do rurek po 5 g rtęci. Zewnętrzną zlewkę wypełnia się gliceryną, wewnętrzną wodą i ogrzewa w ten sposób, aby przyrost temperatury w wewnętrznej zlewce nie przekraczał 1—2° na minutę.



Rys. II-10. Aparat Krämera-Sarnowa

Jako temperaturę mięknięcia przyjmuje się średnią (przynajmniej dla dwóch pomiarów) temperaturę, przy której następuje przebicie warstwy żywicy i wylanie się rtęci na dno zlewki. Różnica między pomiarami nie może przekroczyć 4°.

Pomiar czasu utwardzania żywicy

2,0 g żywicy uciera się w moździerzu z 0,2 g urotropiny i odważa próbkę 1,0 g. Do wykonania pomiaru służy metalowa płytka z otworem na umieszczanie termometru. Na ogrzaną do temp. 150° płytkę wysypuje się odważoną próbkę i rozprzodza możliwie równomiernie przez cały czas trwania pomiaru za pomocą płaskiej metalowej łopatkki na powierzchni 45 mm × 45 mm. Czas, który upłynie od wysypania żywicy do momentu kiedy żywica przestanie się ciągnąć w postaci nitek i przyklejać do łopatkki, przyjmuje się jako czas utwardzania żywicy.

U w a g i

1. Zachowanie właściwego stosunku molowego fenolu do formaldehydu ma zasadnicze znaczenie dla przebiegu kondensacji i własności otrzy-

manego produktu. Konieczne jest wykonanie dokładnego oznaczenia ilościowego formaldehydu w formalinie (p. str. 398).

2. Kondensacja fenolu z formaldehydem jest egzotermiczna i ciepło własne reakcji powinno wystarczyć do doprowadzenia zawartości kolby do wrzenia. Jeśli temperatura obniży się, przez ostrożne ogrzewanie należy doprowadzić roztwór do wrzenia.

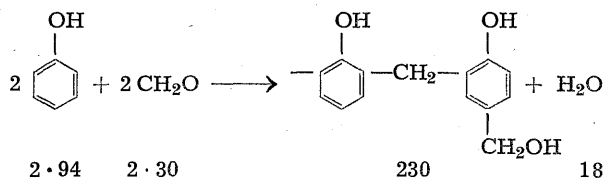
Metody otrzymywania. Obszerne dane na temat żywic fenolowo-formaldehydowych można znaleźć w monografiach Hultzscha ², Carswella ³, Martina ⁴ oraz pracy Wanszejdta i Kuzniecovej ⁵.

Literatura

1. Przetwory naftowe. Temperatura mięknięcia. Pomiar metodą Krämera-Sarnowa PN/C-04022.
2. Hultsch K.: Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, Berlin 1950.
3. Carswell T. S.: Phenoplasts, Interscience Publishers, New York 1947.
4. Martin R. W.: The Chemistry of Phenolic Resins, J. Wiley, New York, 1956.
5. Wanszejdt A. A., Kuzniecowa N. N.: Chim. Promysl. 7, 387 (1954).

36. Żywica rezolowa do impregnacji (fenolowo-formaldehdowa, amoniakalna)

Opracował J. Malczewski



Odczynniki

Fenol techn.	94 g
Formalina 36-proc.	92 ml
Amoniak, roztwór 30-proc.	8,0 ml
Kwas stearynowy techn.	0,6 g
Alkohol etylowy lub denaturat	112 ml
Toluen techn.	12 ml

Aparatura

Aparatura do kondensacji (p. str. 14)

W kolbie kulistej poj. 500 ml umieszcza się 94 g (1 mol) fenolu techn., wlewa 92 ml (1,1 mola) 36-proc. formaliny i po dokładnym wymieszaniu dodaje pipetą 8,0 ml (0,13 mola) 30-proc. amoniaku, po czym ogrzewa się palnikiem na siatce do wrzenia utrzymywanego przez cały czas kon-

densacji (czas rozpoczęcia wrzenia przyjmuje się jako początek kondensacji), która trwa 40 min. Podczas kondensacji ciecz w kolbie mętnieje i rozdziela się na dwie warstwy. Po zakończeniu kondensacji natychmiast przystępuje się do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, którą prowadzi się na łaźni wodnej tak, aby temperatura żywicy w kolbie nie obniżyła się poniżej 50°. W miarę postępu destylacji zwiększa się próżnię do 100 mm Hg i wyłącza, gdy temperatura żywicy zwiększy się do 80°. Czas trwania destylacji wynosi ok. 45 min.

Nie zdejmując kolby z łaźni wodnej, po zgaszeniu palnika, dodaje się 0,6 g (0,002 mola) kwasu stearynowego i 124 ml mieszaniny alkoholu i toluenu w stosunku objętościowym 9 : 1. Gdy żywica zbyt powoli się rozpuszcza, można proces przyspieszyć przez ogrzewanie na łaźni pod chłodnicą zwrotną.

Otrzymuje się 200 g roztworu żywicy o następujących właściwościach (1):

zawartość żywicy sucha pozostałość, %	45—50
lepkość, cP	300—400
czas utwardzania żywicy, min	1—2

Lakier rezolowy można zastosować do impregnacji papieru w celu otrzymania laminatu.

U w a g i

1. Oznaczenie zawartości żywicy w lakierze: w naczynku wagowym odważa się 1,00—1,20 g lakieru i suszy przez 140 min w temp. 100°.

Oznaczenie lepkości przeprowadza się za pomocą wiskozymetru Höpplera.

Oznaczenie czasu utwardzania żywicy wykonuje się na płytce ogrzanej do temp. 180°.

Metody otrzymywania. Obszerne dane na temat żywic fenolowo-formaldehidowych znaleźć można w monografiach K. Hultzscha¹, T. Carswella², R. Martina³ oraz pracy Wanszejdta i Kuzniecovej⁴.

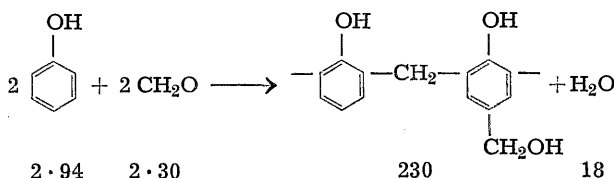
Dane dotyczące analizy w pracy Analiza Produktów Organicznych⁵.

Literatura

1. Hultzsche K.: *Chemie der Phenolharze*, Springer Verlag, Berlin 1950.
2. Carswell T. S.: *Phenoplasts*, Interscience Publishers, New York 1947.
3. Martin R. W.: *The Chemistry of Phenolic Resins*, J. Wiley, New York 1956.
4. Wanszejdt A. A., Kuzniecowa N. N.: *Chim. Promyszl.* 7, 387 (1954).
5. Praca zbiorowa: *Analiza Produktów Organicznych*, t. VI. PWT. Warszawa 1958.

37. Żywica fenolowa lana (przezroczysta)

Opracował J. Malczewski



Odczynniki

Fenol (I)	94 g
Formalina 36-proc.	241 ml
Wodorotlenek potasowy, cz.	2,3 g
Bezwodnik ftalowy	5,8 g
Gliceryna	7,4 g
Kwas mlekowy ok.	5 g

Aparatura

Aparatura do kondensacji
(p. str. 14)
Zlewka 100 ml

W kolbie kulistej poj. 500 ml umieszcza się 94 g (1 mol) fenolu i 241 ml (2,9 mola) 36-proc. formaliny, dokładnie miesza i alkalizuje przez dodatek 2,3 g (0,04 mola) wodorotlenku potasowego rozpuszczonego w 6 ml wody. Następnie kolbę ogrzewa się palnikiem tak, aby osiągnąć wrzenie po 10—15 min, po czym utrzymuje się roztwór w łagodnym wrzeniu przez 35 min.

Równolegle sporządza się roztwór bezwodnika ftalowego w glicerynie. W tym celu odważa się w zlewce poj. 100 ml 5,9 g (0,04 mola) bezwodnika ftalowego oraz 7,4 g (0,08 mola) gliceryny i ogrzewa w temp. 130—140° przy ciągłym mieszaniu aż do utworzenia klarownego roztworu. Tak otrzymany roztwór ochładza się do temp. 50—60° i wlewa do kolby z żywicą.

Po dokładnym wymieszaniu zakwasza się żywicę kwasem mlekowym do pH = 4,0 wobec wskaźnika uniwersalnego. Równolegle z zakwaszeniem roztwór żywicy przybiera barwę lekko żółtą.

Z kolei przystępuje się do destylacji próżniowej ogrzewając kolbę na łaźni wodnej. Pod koniec destylacji należy stosować próżnię co najmniej 10—15 mm Hg (2).

Zakończenie destylacji poznaje się po wzroście temperatury żywicy do 80°. W tym momencie należy pobrać próbkę żywicy i wkropić ją do zimnej wody (13—15°). Próbkę wyjmując z wody i stwierdza czy nie wykazuje własności klejących. Jeżeli próbka wykazuje własności klejące, należy nadal prowadzić destylację pod próżnią utrzymując temperaturę żywicy 80° i możliwie jak największą próżnię. Jeżeli kondensacja była

na początku zbyt słaba i żywica w tym stadium jest jeszcze za płynna, można wówczas podwyższyć temperaturę podczas destylacji nawet do 85°, ale nie więcej.

Synteza żywicy jest zakończona, gdy pobrana próbka żywicy w zimnej wodzie będzie wykazywać właściwą konsystencję (zanik własności klejących próbki oraz lepkość miodu).

Żywicę od razu na gorąco wlewa się do przygotowanych form szklanych i wstawia do suszarki ogrzanej do temp. 80°, gdzie poddaje się żywicę utwardzaniu przez 6—8 dni.

Otrzymuje się około 150 g żywicy.

U w a g i

1. Najlepiej stosować fenol świeżo destylowany.
2. Na 0,5 godz przed zakończeniem destylacji można żywicę zabarwić, najczęściej stosowanymi barwnikami są:

żółty — 5-proc. roztwór żółci naftalenowej w wodzie

oraz 5-proc. roztwór żółci Hansa w fenolu,

czerwony — 5-proc. roztwór czerwieni sudanowej w fenolu

oraz 5-proc. roztwór tetrazyny w glicerynie,

jasnozielony — 5-proc. roztwór tetrazyny w wodzie

oraz 5-proc. roztwór zieleni naftalenowej w glicerynie.

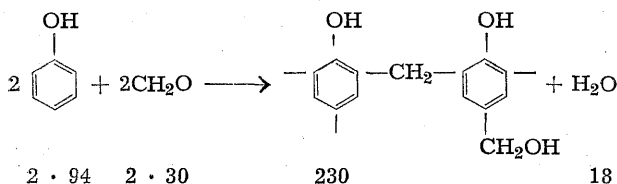
Ilości poszczególnych roztworów barwników rzędu dziesiątych części ml. Inne barwniki do barwienia w masie jak również do barwienia powierzchniowego omówione są w pracy Cz. Gardy i F. Kacprzaka¹.

Literatura

1. Garda Cz., Kacprzak F.: Barwienie tworzyw sztucznych, PWT. Warszawa 1959, str. 28.
2. Hultsch K.: Chemie der Phenolharze, Springer Verlag. Berlin 1950.
3. Carswell T. S.: Phenoplasts, Interscience Publishers, New York 1947.
4. Wanszejdt A. A., Kuzniecowa N. N.: Chim Promysl. 7 387 (1954).

38. Żywica fenolowa lana (porcelanowa)

Opracował J. Kośmider



Odczynniki

Fenol cz.	94 g
Formalina 30-proc.	240 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 20-proc.	32 ml
Kwas mlekowy cz. 50-proc.,	45 g
Tiosiarczan sodowy cz.	3,7 g

Aparatura

typowa do kondensacji (p. str. 14)

Do kolby kulistej poj. 750 ml odważa się 94 g (1 mol) fenolu, dodaje 240 ml 30-proc. formaliny (2,4 mola) i po całkowitym rozpuszczeniu fenolu 32 ml (0,2 mola) 20-proc. wodorotlenku sodowego. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej do temp. 55—60° przez 60 min. Pod koniec kondensacji roztwór przybiera zabarwienie ciemnoczerwone. Bezpośrednio po skończonej kondensacji rozpoczyna się destylację próżniową. Destylację prowadzi się przez 45 min w temp. 40—60°, po czym do żywicy w kolbie dodaje się 45 g kwasu mlekowego (0,25 mola) i 3,7 g (0,015 mola) tiosiarczanu sodowego, rozpuszczonego w możliwie jak najmniejszej ilości wody. W celu otrzymania żywicy kolorowej dodaje się wodny lub alkoholowy roztwór odpowiedniego barwnika (p. prep. 369). Następnie żywicę odwadnia się przez dalszą destylację próżniową w czasie ok. 2 godz. Temperatura w czasie destylacji nie powinna przekroczyć 100°. Odwodniona przez destylację żywica powinna mieć konsystencję miodu i dać się bez trudności wylać z kolby do form. Żywicę utwardza się w formach szklanych w suszarce w temp. 70—80° w ciągu ok. 5 dni. W czasie końcowej fazy utwardzania następuje skurcz żywicy, uwidoczniający się odstawianiem odlewu od ścian formy. Odlane kształtki można wyjąć z form po stwierdzeniu, że gorąca żywica jest twarda i nie ugina się pod naciskiem paznokcia. Zazwyczaj nie udaje się wyjęcie odlewów bez stłuczenia form.

Wydajność — 130—140 g żywicy o c. wł. 1,3 G/cm³.

U w a g i

1. Mieszaninę należy ogrzewać bardzo ostrożnie, gdyż reakcja jest egzotermiczna, a temperatura nie powinna w żadnym przypadku przekroczyć 60°. W razie potrzeby kolbę należy chłodzić zimną wodą.

Metody otrzymywania. Obszerne dane na temat żywic fenolowo-formaldehydowych znaleźć można w monografiach K. Hultzscha¹, T. Carswella², R. Martina³ oraz publikacji A. Wanszejdta i N. Kuzniecovej⁴.

Literatura

1. Hultzsche K.: Chemie der Phenolharze, Springer Verlag. Berlin 1950.
2. Carswell T. S.: Phenoplasts, Interscience Publishers, New York 1947.
3. Martin R. W.: The Chemistry of Phenolic Resins, J. Wiley. New York 1956.
4. Wanszejdt A. A., Kuzniecowa N. N.: Chim. Promyszl. nr 7. 387 (1954).

39. Tworzywa powłokowe z nowolaku fenolowo-formaldehydowego

Opracował R. T. Sikorski

A. Lakier z nowolaku fenolowo-formaldehydowego

Odczynniki

Nowolak (I) fenolowo-formaldehydowy (p. prep. 35)	40 g
Fosforan krezylu	5 g
Ftalan butylu	20 g
Alkohol etylowy (lub denaturat)	59 ml
Alkohol butylowy techn.	6 ml

Aparatura

Kolba kulista z dwoma szyjami 200 ml
Chłodnica zwrotna, zlewka 200 ml
Łaźnia wodna
Moździerz porcelanowy ϕ 15 cm

Do kolby kulistej z dwoma szyjami poj. 200 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr wsypuje się 40 g rozdrobnionego w moździerz porcelanowym nowolaku fenolowo-formaldehydowego. Następnie wlewa się kolejno 59 ml alkoholu etylowego, 6 ml alkoholu butylowego i 5 g fosforanu krezylu jako plastyfikatora i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej o temp. ok. 85°, mieszając zawartość kolby przez wstrząsanie. Po całkowitym rozpuszczeniu nowolaku gotowy lakier studzi się i dekantuje.

Otrzymuje się ok. 100 g nowolakowego lakieru fenolowo-formaldehydowego o stęż. ok. 40-proc. Lakier wysycha w temperaturze pokojowej przez parowanie. Czas schnięcia: na „pyłosuchość” 5 min, całkowicie 15 min.

Powłoka nie odznacza się dobrą przyczepnością i elastycznością. Jest nieodporna na działanie rozpuszczalników, a przede wszystkim alkoholi. Używa się do drugorzędnych celów, przede wszystkim jako politurę do drewna. Lakier można zabarwić przez dodatek alkoholowego roztworu odpowiedniego barwnika (patrz str. 369).

B. Lakier bakelitowy z nowolaku fenolowo-formaldehydowego

Odczynniki

Nowolak (I) fenolowo-formaldehydowy (p. prep. 35)	30 g
Fosforan krezylu	10 g
Ftalan butylu	20 g
Alkohol butylowy	12 ml
Alkohol etylowy (denaturat)	30 ml
Sześciometylenoczteroamina	3,8 g
Ksylen	5 g

Aparatura

Kolba kulista z dwoma szyjami 200 ml
Chłodnica zwrotna zlewka 200 ml
Bagietka szklana
Moździerz porcelanowy ϕ 15 cm

W zlewce poj. 200 ml umieszcza się 10 g fosforanu krezylu oraz 20 g ftalanu butylu i ogrzewa na łaźni wodnej do temp. ok. 50°. Następnie do zlewki wsypuje się porcjami 30 g dokładnie rozdrobnionego w moździerzu porcelanowym nowolaku fenolowo-formaldehydowego, mieszając przy tym bagietką szklaną.

Jednocześnie podnosi się stopniowo temp. do 100° i utrzymuje ją, stale mieszając, aż do całkowitego rozpuszczenia żywicy, co trwa 0,5 godz. Następnie przerywa się ogrzewanie i silnie mieszając dodaje małymi porcjami 12 ml butanolu. Ciepły (50°) roztwór żywicy przelewa się do kolby kulistej z dwoma szyjami poj. 200 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr i po dodaniu 20 g alkoholu etylowego oraz 3,3 g sześciometylenoczteroaminy, ogrzewa się całość silnie wstrząsając. Po całkowitym rozpuszczeniu się sześciometylenoczteroaminy, co trwa ok. 1 godz, przerywa się ogrzewanie i, silnie wstrząsając zawartość kolby, dodaje się przez chłodnicę zwrotną 5 g ksylenu.

Po wymieszaniu lakier odstawia się do ostygnięcia i dekantacji.

Otrzymuje się ok. 100 g bakelitowego lakieru fenolowo-formaldehydowego (2).

U w a g i

1. Do otrzymywania powłok używa się najczęściej nowolaku, z którego usunięto wolny fenol przez destylację z parą wodną.

2. Własności powłoki są bardzo podobne do własności powłok z żywic krezolowo-formaldehydowych (p. prep. 42).

Metody otrzymywania. Otrzymywanie tworzyw powłokowych zostało obszernie omówione w literaturze ^{1, 2}.

Literatura

1. Łazariew A. I., Sorokin M. F.: Żywice syntetyczne (tłum. z ros.) PWT. Warszawa 1957, str. 117.
2. Wanszejdt A. A.: Żurn. Płastmassy 1, 11 (1933); 3, 17 (1934).

40. Tworzywa powłokowe z żywicy fenolowo-formaldehdowej, modyfikowanej olejem tungowym i alkoholem butylowym

Opracował R. T. Sikorski

Odczynniki

Fenol	94 g
Formalina 36-proc.	90 ml
Amoniak roztwór. 25-proc.	2,2 ml

Aparatura

Typowy zestaw do polikondensacji
z kolbą poj. 500 ml (p. str. 14)
Zlewka 200 ml

Alkohol butylowy techn.	91 ml	4 kolby stożkowe 250 ml
Olej tungowy sur.	47 g	Bagietka szklana ϕ 10 mm
		Rurka szklana ϕ 6 mm
		10 płytek blaszanych $6 \times 9 \times 0,8$ mm
		Moździerz porcelanowy ϕ 10 cm

A. Żywica fenolowo-formaldehydowa modyfikowana olejem tungowym i alkoholem butylowym

Do kolby kulistej z dwoma szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr do 120° , wprowadza się 94 g (1 mol) fenolu, oraz 90 ml (1,1 mola) 36-proc. formaliny i 2,2 ml (0,015 mola) 25-proc. amoniaku (1). Po wymieszaniu zawartości kolby ogrzewa się ją na łaźni wodnej do temp. 80° i prowadzi polikondensację w tej temperaturze przez ok. 0,5 godz aż do rozwarstwienia się mieszaniny na dwie warstwy górną — wodną i dolną — żywiczną (2). Rozwarstwowaną żywicę pozostawia się w kolbie do ostygnięcia, a następnie ostrożnie zlewa warstwę wodną znad warstwy żywicznej. Otrzymaną żywicę odwadnia się pod próżnią w temp. 50 — 55° , aż do zaniku skraplania się destylatu w chłodnicy (3).

Następnie zamienia się chłodnicę na zwrotną, dodaje do kolby 91 ml (74 g, 1 mol) alkoholu butylowego oraz 47 g oleju tungowego i stopniowo ogrzewa się mieszaninę na łaźni piaskowej (4) do temp. 115° . Należy przy tym, zachowując wszelkie niezbędne środki ostrożności wstrząsać kolbą w celu dokładnego wymieszania jej zawartości. Mieszaninę ogrzewa się nadal przez ok. 2—3 godz w temp. 115 — 118° i od tego czasu pobiera się co 0,5 godz próbkę kontrolną, w której ocenia się przezroczystość i jednorodność żywicy na szkiełku zegarkowym oraz czas utwardzania (5). Po uzyskaniu dodatniego wyniku próby kontrolnej ogrzewanie żywicy przerywa się. Następnie zmienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną i oddestylowuje nadmiar alkoholu butylowego (6). Destylację uważa się za zakończoną, gdy żywica osiągnie 120° . Gotowy produkt studzi się i dekantuje od zanieczyszczeń.

Otrzymuje się 210 g żywicy. Stosunek żywicy fenolowej do oleju wynosi ok. 3 : 1 cz. wag. (7).

Żywica jest lepka cieczą (lepkość ok. 40° E) o zabarwieniu żółtym (8).

Stosuje się powszechnie do otrzymywania chemicznie odpornych kompozycji powłokowych, a w szczególności do malowania puszek konserwowych (pod nazwą handlową kreodur i in.). Podobne żywice o większej zawartości oleju tungowego, niż opisane w preparacie, mogą być stosowane jako tworzywa schnące na powietrzu.

B. Lakier z żywicy fenolowo-formaldehydowej, modyfikowanej olejem tungowym i alkoholem butylowym

Odczynniki	Aparatura
Żywica fenolowo-formaldehydowa modyfikowana olejem tungowym i alkoholem butylowym	Zlewka 200 ml
50 g	Termometr
Alkohol butylowy	
10 g	
Ksylen techn.	
40 g	

50 g żywicy fenolowo-formaldehydowej, modyfikowanej olejem tungowym i alkoholem butylowym wlewa się do zlewki poj. 200 ml i ogrzewa na łaźni wodnej do temp. 50°; następnie dokładnie mieszając bagietką szklaną wlewa się mieszaninę 10 g alkoholu butylowego i 40 g ksyleny. Po dokładnym wymieszaniu zawartości zlewki ogrzewanie przerywa się i otrzymany lakier odstawia się pod przykryciem do ostygnięcia i dekantacji.

Otrzymuje się 100 g lakieru o lepkości ok. 60 sek wg kubka Forda nr 4 (9).

Lakier stosuje się do wymalowań ochronnych na metale. Odznacza się on odpornością na czynniki chemiczne, wodę, nie jest odporny na stęż. alkalia. Gotowy lakier nanosi się na przedmiot malowany, suszy na powietrzu przez 10 min, następnie wstawia do suszarki o temp. 120° i przez 0,5 godz. zwiększa temperaturę utwardzania do 170°. W tej temperaturze utwardza się próbkę przez dalsze 0,5 godz. Otrzymana powłoka ma barwę pomarańczowożółtą, duży połysk i znaczną twardość oraz dobrą przyczepność (własnościami ustępuje nieco analogicznym powłokom z żywicy krezolowo-formaldehydowej modyfikowanej olejem tungowym i butanolem) (10). Grubość stosowanych powłok ochronnych ok. 60 μ , przy czym najlepiej nakładać duże warstwy po ok. 30—40 μ grubości każda.

C. Emalie z żywicy fenolowo-formaldehydowej, modyfikowanej olejem tungowym i alkoholem butylowym

1,5 g błękitu pruskiego i 2 g sadzy uciera się w moździerzu porcelanowym Ø ok. 10 cm. Następnie dodaje się w kilku porcjach 98 g modyfikowanego lakieru fenolowo-formaldehydowego, i po dokładnym roz-tarciu rozcieńcza się stopniowo pastę do konsystencji farby mieszaniną rozpuszczalników (ok. 5—15 g) składającą się z alkoholu, butanolu i ksyleny w stosunku wag. 1 : 4.

Otrzymuje się ok. 100 g emalii czarnej o lepkości ok. 60 sek wg kubka Forda nr 4 i sile krycia ok. 140 g/m². Emalię utwardza się po wymalowaniu w temp. 180° przez 40 min.

Otrzymane powłoki są odporne na działanie wody, kwasów mineralnych i organicznych — mniej odporne na działanie alkaliów. Stosuje się je do ochronnego pokrywania metali.

U w a g i

1. W pierwszym stadium procesu otrzymuje się rezol fenolowy, który po odwodnieniu przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem reaguje w drugim stadium z olejem tungowym i alkoholem butylowym. Połączony chemicznie z rezolem olej tungowy i alkohol butylowy nadają żywicy rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, mieszalność z innymi spoiwami i żywicami, a przede wszystkim dobrą elastyczność i przyczepność.

2. Ponieważ rezol będzie w dalszych stadiach przez kilka godzin ogrzewany w wyższych temperaturach, należy przestrzegać parametrów reakcji. W przypadku nierozwarstwienia się rezolu w oznaczonym czasie, można rozpocząć destylację pod zmniejszonym ciśnieniem żywicy nierozwarstwionej. Uniknie się wtedy możliwości zżelowania produktu przy modyfikacji żywicy.

3. Destylację można prowadzić dopóty, dopóki szybkość skroplenia się destylatu znacznie obniży się (1 kropla na 2 min). Pozostała woda zostanie odpędzona przy oddestylowywaniu butanolu.

4. Reakcję należy prowadzić pod wyciągiem. Mieszanina reakcyjna jest bardzo palna. Należy unikać operowania bezpośrednim ogniem. Przy zachowaniu należytej ostrożności ogrzewanie można prowadzić na lejku powietrznym dokładnie wyłożonym azbestem.

5. Próbę uznaje się za pozytywną gdy:

a) kropla ostudzonej żywicy na szkiełku zegarkowym nie wykazuje w świetle przechodzącym zmętnień i niejednorodności,

b) próba żywicy rozprowadzona pędzelkiem na oczyszczonej i odłuszczonej blaszce powinna utwardzić się w temp. 160—170° przez 20 min. Utwardzona powłoka powinna być przezroczysta i jednorodna.

6. Przede wszystkim należy odpędzić wodę, wytworzoną w reakcji eteryfikacji grup metylowych rezolu alkoholem butylowym. Woda oddestylowuje w postaci mieszaniny azeotropowej z butanolem. Miara całkowitego usunięcia z żywicy wody jest skraplanie się klarownego destylatu oraz podwyższanie się temperatury żywicy do 120°, przy której następuje destylacja czystego butanolu.

7. Przy danym stosunku żywicy fenolowej do oleju otrzymuje się lakiery schnące termicznie. Podczas wysychania następuje dalsza kondensacja grup metylolowych oraz polimeryzacja wiązań podwójnych oleju, co prowadzi do powstania produktu przestrzennie usieciowanego.

8. Zabarwienie zależne jest od czystości surowców, a przede wszystkim od czystości fenolu i oleju oraz od prawidłowości prowadzenia procesu (należy unikać przegrzań). Z powodu nietrwałości barwy żywic fenolowych nie można ich barwić jasnymi pigmentami.

9. Lepkość lakieru zależna jest m. in. od stopnia usieciowania żywicy. Jest ona różna dla każdej szarży. Należy więc gotowy lakier rozcieńczyć w miarę potrzeby wymienioną wyżej mieszaniną rozpuszczalników. Rozcieńcza się do lepkości odpowiedniej wg zamierzonej metody nakładania powłoki.

10. W podobny sposób można otrzymać żywicę krezolową modyfikowaną alkoholem butylowym oraz olejem lnianym i tungowym.

Stosuje się przy tym następującą recepturę:

Trójkrezol techn. o zawartości izomeru *meta* 40% 110 g

Formalina 36-proc. techn. 100 ml

Amoniak roztwór 25-proc. 2 g

Alkohol butylowy 74 g

Olej tungowy 70 g

Olej lniany 20 g

Do rozpuszczania otrzymanej żywicy stosuje się mieszaninę rozpuszczalników o następującym składzie:

benzyna lakowa (t.w. 140—160°) 10 g

ksylen techniczny 70 g

alkohol butylowy 20 g

Metody otrzymywania. Żywice fenolowo-formaldehydowe modyfikowane olejami są produkowane pod licznymi nazwami handlowymi jak: aurit, kreodur. Ogólne metody otrzymywania opisuje Łazariew¹ i inni^{2,3,4}.

Literatura

1. Łazariew A., Sorokin M.: Żywice syntetyczne (tłum. z ros.) PWT, Warszawa 1957, str. 110.
2. Cukierwanik I. P., Nazarowa S.: *Ž. Obszcz. Chim.* 5, 768 (1935).
3. Cukierwanik I. P.: *Dniwnik AN SSSR* 71, 959 (1940).
4. Hultzsch K.: *Ber.* 74, 898 (1941).

41. Tworzywa powłokowe z rezolu krezolowo-formaldehydowego

Opracował R. T. Sikorski

A. Rezol krezolowo-formaldehydowy

Odczynniki

Trójkrezol (I) techn. (40% zawartości krezolu)

108 g

Aparatura

Zestaw do polikondensacji z kolbą poj. 500 ml (p. str. 14), zlewki 150 ml

Formalina 36-proc.	92 ml	Moździerz porcelanowy ϕ 15 cm
Amoniak roztwór 25-proc.	6,6 ml 6 g	
Alkohol etylowy	115 g	
Alkohol butylowy	10 g	
Ksylen	5 g	
Fosforan krezylu	15 g	
Ftalan butylu	35 g	
Sadza	3 g	
Błękit pruski	1 g	

108 g (1 mol) trójkrezolu (1), 92 ml (1,1 mola) 36-proc. formaliny, 18 g wody i 6,6 ml (0,1 mola) amoniaku 25-proc. wlewa się kolejno do kulistej kolby z dwoma szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i ogrzewa na łaźni wodnej w temp. 70°—80°. Po ok. 30 min następuje rozwarstwienie żywicy na dwie warstwy: dolną — żywiczną i górną — wodną (2). Od momentu rozwarstwienia zawartości kolby, mieszaninę ogrzewa się przez dalsze 0,5 godz, a następnie przystępuje się do odwodnienia żywicy przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (3). W tym celu ochładza się mieszaninę do 40° i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 100 mm Hg) do temp. 80°. Po odwodnieniu żywicy, wyłącza się próżnię i do ciepłego rezolu wlewa się kilkoma porcjami 115 g alkoholu etylowego (4). Następnie miesza się zawartość kolby bagietką szklaną do uzyskania jednorodnego roztworu. Ostudzony roztwór dekantuje się.

Otrzymuje się 240 g ok. 50-proc. atanolowego roztworu rezolu barwy ciemnowiśniowej o lepkości ok. 200 sek wg kubka Forda nr 4.

Roztwór naniesiony na blaszkę kontrolną utwardza się w ciągu 0,5 godz w temp. 180°. Stosuje się go do otrzymywania lakierów i emalii krezolowo-formaldehydowych, a także do modyfikacji innych żywic, jak epoksydowe, melaminowe, poliestrowe w celu podwyższenia ich odporności na działanie czynników chemicznych, atmosferycznych, wody, pleśni oraz grzybów.

B. Lakier bakelitowy z rezolu krezolowo-formaldehydowego

Odczynniki

Aparatura

Rezol krezolowo-formaldehydowy,
50-proc.

Zlewka 200 ml

Roztwór alkoholowy	100 g
Fosforan krezylu	15 g
Ftalan butylu	35 g

Do zlewki poj. 200 ml wlewa się 15 g fosforanu krezylu, 35 g ftalanu butylu oraz 10 g alkoholu butylowego i 5 g ksylenu. Zmiękczacze miesza się dokładnie bagietką szklaną z rozpuszczalnikami aż do uzyskania jednorodnego roztworu. Następnie wlewa się 100 g roztworu 50-proc. alkoholowego rezolu krezolowo-formaldehydowego. Całość dokładnie miesza się bagietką i pozostawia pod przykryciem na kilka godzin (5).

Otrzymuje się 165 g bakelitowego lakieru krezolowo-formaldehydowego o lepkości ok. 70 sek wg kubka Forda nr 4.

Lakier stosuje się do wymalowań przedmiotów żelaznych. Lakier nanosi się na oczyszczony przedmiot, pozostawia na 10 min do wyschnięcia na powietrzu i potem wstawia do suszarki o temp. 100°. Następnie w ciągu ok. 10 min zwiększa się temp. do 170° i utwardza powłokę przez dalsze 20 min. Otrzymana powłoka odznacza się dużą twardością, dużą odpornością na działanie wody i czynników kwaśnych. Przyczepność i elastyczność powłoki jest znacznie niższa od analogicznych właściwości żywic fenolowych, modyfikowanych olejami, a wyższa od powłoki bakelitowej fenolowo-formaldehydowej.

Przedmioty drewniane można pokrywać rezolowym lakierem krezolowo-formaldehydowym z dodatkiem kilku procent kwasów, jak kwas siarkowy, fosforowy. Powłoka wysycha w ciągu ok. 8 godz w temperaturze pokojowej.

C. Emalia bakelitowa z żywicy rezolowej krezolowo-formaldehydowej

3 g sadzy dokładnie miesza i uciera się w moździerzu ($\varnothing$ ok. 15 cm) z 1 g błękitu pruskiego. Następnie dodaje się do moździerza małymi porcjami 96 g uprzednio otrzymanego lakieru bakelitowego i uciera emalię; potem uzupełnia się odparowane rozpuszczalniki dodając ok. 10 g roztworu 2 g alkoholu, 5 g alkoholu butylowego i 3 g ksylenu (6).

Otrzymuje się ok. 100 g czarnej emalii bakelitowej krezolowo-formaldehydowej. Własności i zastosowanie emalii podobne jak własności i zastosowanie lakieru.

U w a g i

1. Trójkrezol jest mieszaniną o- i p-krezolu oraz m-krezolu. Ten ostatni jest z nich najbardziej reaktywny; spełnia on rolę czynnika usieciowującego żywicę, a więc procentowa zawartość izomeru *meta* w trójkrezolu decyduje o twardości powłoki, a także o jej elastyczności i przyczepności.

2. W przypadku nierozwarstwienia się zawartości kolby w czasie określonym przepisem można ogrzewać rezol przez dalsze 0,5 godz i jeżeli nie nastąpi rozwarstwienie rozpocząć destylację próżniową.

3. W celu skrócenia czasu destylacji rozwarstwowaną żywicę można odstawić na 0,5 godz, a następnie ostrożnie zlać warstwę wodną znad żywicy.

4. Żywicę rezolową krezolowo-formaldehydową rozcieńcza się alkoholem, aby zapobiec jej zżelowaniu w czasie magazynowania. W tym stanie żywica jest stabilna przez ok. 1 rok.

5. Ewentualnie zawarte w roztworze drobne ilości nierozpuszczalnych domieszek należy oddzielić od lakieru przez dekantację.

6. Ilość dodanych rozpuszczalników określona jest rozlewnością kompozycji.

Metody otrzymywania. Badania procesu kondensacji, parametry opisuje Harden¹. Wiele ogólnych danych dotyczących zarówno teorii, jak i metod otrzymywania znajduje się w publikacjach monograficznych^{2,3,4}. Strukturę żywic opisuje Schwaner⁵.

Literatura

1. Harden W., Reid E.: J. Am. Chem. Soc. **54**, 4327 (1932).
2. Korszak W. W.: Metody wysokomolekularnej organiczkiej chemii t. I, Moskwa Izv. AN. SSSR 1953, str. 553.
3. Łazariew A., Sorokin M.: Żywice syntetyczne (tłum. z ros.), PWT. Warszawa 1957, str. 120.
4. Carswell T. S.: Phenoplasts, Interscience Publishers, New York 1947.
5. Schwaner Ch.: J. Polym. Sci. **31**, 177 (1958).

42. Tworzywa powłokowe z żywicy krezolowo-formaldehdowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną

Opracował R. T. Sikorski

A. Żywica krezolowo-formaldehdowa, modyfikowana kalafonią i gliceryną

Odczynniki

Trójkrezol (zawartość 40% izomeru <i>meta</i>) techn.	45 g
Formalina 36-proc.	30,8 ml
Amoniak, roztwór 25-proc.	2 g
Kalafonia ekstrakcyjna	180 g
Tlenek magnezowy	4 g
Gliceryna	40 g
Azot (lub dwutlenek węgla) z butli	

Aparatura

Zestaw typowy dla poliestryfikacji
z kolbą poj. 750 ml (p. str. 14)
Taca metalowa 10 × 25 cm

Do starowanej kolby kulistej z trzema szyjami poj. 750 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr (trzecia szyjka zamknięta jest korkiem) wlewa się 45 g (0,42 mola) trójkrezolu (o zawartości 40% izomeru meta), 30,8 ml (0,37 mola) 36-proc. formaliny, 2 g (0,015 mola) 25-proc. amoniaku. Kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 60° przez ok. 1—2 godz aż do rozdzielenia się mieszaniny na dwie warstwy górną — wodną i dolną — rezolową. Wtedy przerywa się ogrzewanie, wymienia się w łaźni wodę ciepłą na zimną i studzi przez ok. 0,5 godz. Bardzo ostrożnie, unikając mieszania, zlewa się górną warstwę wodną znad warstwy rezolowej.

Otrzymany rezol krezolowo-formaldehidowy poddaje się dalszej reakcji z kalafonią bez uprzedniego odwadniania.

Kolbę, zawierającą ok. 50 g rezolu z umieszczonym w nim termometrem do 360°, ustawia się na łaźni piaskowej i przy otwartych pozostałych tubusach ogrzewa się do temp. 100—105° w ciągu ok. 10 min. Następnie wsypuje się do kolby porcjami (po ok. 10 g) 180 g (0,6 mola) sproszkowanej kalafonii mieszając zawartość kolby przez wstrząsanie, po czym ogrzewa się powoli zawartość kolby do temp. 105—110° dopóki nie opadnie piana powstająca na skutek parowania wody. Wreszcie podnosi się temperaturę mieszaniny do 180° i dodaje 4 g (0,1 mola) tlenu magnezowego (1), zakłada chłodnicę zwrotną, wypełnioną do połowy ciepłą wodą (ok. 60°), zaciska ściskaczem śrubowym wąż odpływowy wody (2) z chłodnicy i przepuszcza przez kolbę strumień gazu obojętnego (3). Potem pobiera się próbkę adduktu, oznacza jego liczbę kwasową i oblicza ilość gliceryny, niezbędną do zestryfikowania grup karboksylowych (4).

Następnie podnosi się temperaturę kolby do 220—230° i przez lejek wstawiony do tubusa bocznego wlewa małymi porcjami ok. 35—40 g gliceryny (5). Po wlaniu gliceryny, co trwa ok. 0,5 godz, prowadzi się dalszą reakcję w temp. 260—270° aż do uzyskania dodatniego wyniku analizy próbki kontrolnej (6). Gdy żywica uzyska $LK = 20—25$, w celu odpędzenia nadmiaru gliceryny, zmienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną i ogrzewa mieszaninę do temp. 300°, przepuszczając jednocześnie silniejszy strumień gazu obojętnego. Po ok. 10 min zwiększa się temperaturę do 305° i utrzymuje ją przez 5 min. Następnie wyłącza się ogrzewanie i ochłodzoną do ok. 180° żywicę wylewa się na tacę. Po ostygnięciu żywicę rozdrabnia się w moździerz porcelanowym Ø 8 cm.

Otrzymuje się 240 g żywicy krezolowo-formaldehidowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną.

Zywica barwy brązowej (7) ma temp. mięknięcia wg Krämera-Sarnowa ok. 110°. Można ją stosować do otrzymywania lakieru rozpuszczalnikowego (8), a przede wszystkim do otrzymywania kompozycji powłokowych olejno-żywicznych lub z innymi tworzywami, np. nitrocelulozą, w celu podniesienia ich własności mechanicznych oraz odporności na działanie czynników atmosferycznych.

B. Emalia z żywicy krezolowo-formaldehydowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną

Odczynniki		Aparatura
Żywica krezolowa, modyfikowana kalafonią i gliceryną	50 g	Zlewka porcelanowa 300 ml
Olej tungowy	25 g	Łaźnia piaskowa
Olej lniany utleniany	25 g	Moździerz ϕ 25 cm
Olej lniany spolimeryzowany	50 g	Termometr
Naftenian ołowiawy, roztwór 10-proc.	7,5 g	
Naftenian manganawy, roztwór 10-proc.	7,1 g	
Naftenian kobaltawy, roztwór 10-proc.	0,7 g	
Terpentyna	20 g	
Alkohol butylowy	5 g	
Benzyna lakowa	60—80 g	
Biel cynkowa	42 g	
Żółcień chromowa	2 g	
Ochra jasna	1 g	

Do zlewki porcelanowej poj. 300 ml wsypuje się 50 g żywicy krezolowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną i wlewa 25 g oleju surowego tungowego, w celu odwodnienia oleju zlewkę ogrzewa się na łaźni piaskowej do temp. 100—110° w ciągu ok. 15 min. Następnie możliwie szybko zwiększa się temperaturę do 285—290° i odlewa się 25 g oleju lnianego oksydowanego, utrzymując przez 0,5 godz temp. 270°. Następnie dodaje się 50 g spolimeryzowanego oleju lnianego (9) i ogrzewa zlewkę przez ok. 1 godz w temp. 230—250°, aż do uzyskania dodatniego wyniku analizy próbki kontrolnej (10). Potem mieszaninę ochładza się do temp. 170° i dokładnie mieszając bagietką zawartość zlewki wlewa się 7,5 g 10-proc. roztworu naftenianu ołowiawego, 7,1 g 10-proc. roztworu naftenianu manganawego oraz 0,66 g 10-proc. roztworu naftenianu kobaltawego (11). Po dokładnym wymieszaniu do zlewki dolewa się 20 g terpentyny, 5 g alkoholu butylowego i ok. 60—80 g benzyny lakowej (12).

Otrzymane spoiwo pozostawia się pod nakryciem na jedną dobę i następnie dekantuje do zlewki poj. 300 ml. Spoiwo używane jest do otrzymywania emalii.

W moździerz o ϕ 25 cm rozciera się dokładnie 42 g bieli cynkowej, 2 g żółcień chromowej i 1 g ochry jasnej i stopniowo dodaje 55 g spoiwa z żywicy krezolowo-formaldehydowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną.

Otrzymuje się ok. 120 g emalii olejno-żywicznej z żywicy krezolowo-formaldehydowej modyfikowanej kalafonią i gliceryną.

Emalią o barwie kremowej ma lepkość ok. 60 sek wg kubka Forda nr 4 w temp. 20°. Emalia schnie w temperaturze pokojowej na „pyłosuchość” w ciągu 12 godz, całkowicie w ciągu 24 godz. Uzyskuje się powłokę błyszczącą (13), elastyczną i przyczepną do drewna i żelaza, odporną na działanie czynników atmosferycznych. Stosowana jest do wymalowań zewnętrznych.

U w a g i

1. Tlenek magnezowy jest katalizatorem reakcji estryfikacji gliceryną adduktu rezolu z kalafonią.

2. Taką chłodnicę nazywa się popularnie „półzwrotną”, skraplają się bowiem w niej tylko mniej lotne pary gliceryny, a para wodna ulatnia się.

3. Gaz obojętny wprowadza się przez rurkę po stycznej do dna kolby. Zapewnia to dobre mieszanie zawartości kolby w czasie reakcji.

4. W zależności od szarży liczba kwasowa adduktu wynosi ok. 120 dlatego niezbędne jest obliczanie ilości gliceryny dla każdej szarży. Do estryfikacji daje się ok. 10-proc. nadmiar gliceryny w stosunku do ilości obliczonej.

5. Gliceryna zawiera wodę, która gwałtownie odparowuje po wkropleniu gliceryny do kolby. Przy zbyt szybkim wkropleniu może nastąpić wypienienie mieszaniny z kolby, co z kolei grozi oparzeniami i pożarem.

6. Co 0,5 godz od czasu wiania do kolby całej ilości gliceryny pobiera się próbkę żywicy i bada jej liczbę kwasową, gdy jej liczba kwasowa wynosi ok. 25, oraz gdy ostudzona kropla żywicy na szkiełku zegarkowym jest przejrzysta i jednorodna próbkę uważa się za pozytywną.

7. Barwa żywicy jest tym ciemniejsza, im mniej czyste były surowce (krezol, kalafonia) oraz im bardziej przegrzewano zawartość kolby na skutek nieodpowiedniego mieszania.

8. Lakier rozpuszczalnikowy otrzymuje się przez rozpuszczenie żywicy w benzynie lakowej i ksylenie z dodatkiem ok. 5% plastyfikatorów, jak np. gliptalowego, modyfikowanego olejem rycynowym lub ftalanu butylu. Powłoka lakieru wysycha przez parowanie w ciągu ok. 15 min. Ma słabą przyczepność i małą elastyczność. Z tego względu lakier taki jest stosowany jedynie do celów drugorzędnych.

9. Olej utleniany oraz lniany polimeryzowany, ogrzewa się uprzednio przez 15 min w temp. 100—105° w celu odwodnienia. Można więc dolewać oleje do zlewki bez ich ostudzania.

10. Kilka kropel żywicy pobiera się bagietką i umieszcza na szkiełku zegarkowym. Reakcja jest ukończona, jeżeli żywica jest jednorodna i przejrzysta.

11. W czasie dodawania roztworów sykatyw i rozpuszczalników należy wyłączyć ogrzewanie.

12. Ilość dodawanej benzyny lakowej zależy od stopnia zagęszczenia olejów. Należy ją dobierać doświadczalnie, pamiętając przy tym, że ostateczne doprowadzenie emalii do konsystencji malarskiej nastąpi po utarciu spoiwa z pigmentami.

13. Połysk powłoki zależy w dużej mierze od dokładności roztarcia emalii, czego oczywiście nie da się osiągnąć w należytych stopniu przy ręcznym ucieraniu.

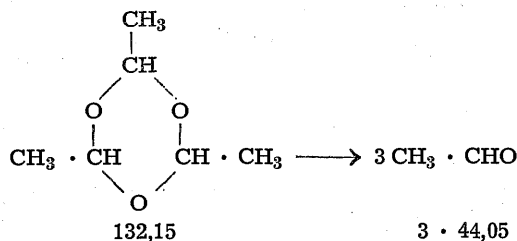
Literatura

1. *Hultsch K. Ber.*: 74, 898 (1941).
2. *Carswell T.*: Phenoplasts, Interscience Publishers, New York 1947.
3. *Korszak W.*: Metody wysokomolekularnej organiczkiej chemii, Moskwa 1953.
4. *Paint Technology*, 15, 174 (1950).
5. *Pochwalski J.*: Fenoplasty, PWT. Warszawa 1955.

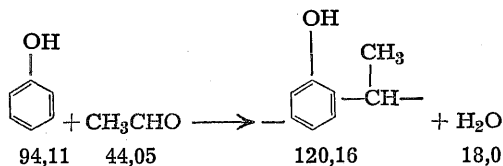
43. Żywica fenolowo-acetaldehydowa

Opracował J. Lindeman

A.



B.



Odczynniki

Paraldehyd	100 g
Fenol	94 g
Kwas siarkowy stęż.	
Kwas solny stęż.	2 ml

Aparatura

Kolba kulista 400 ml
Chłodnica zwrotna
Łaźnia wodna
Chłodnica Liebiga dług. 80 cm
Parownica

A. W kolbie kulistej poj. 400 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ustawionej na łaźni wodnej umieszcza się 100 g (0,75 mola) paraldehydu (*tw.* 124°), dodaje 1 ml stęż. kwasu siarkowego i ogrzewa w ciągu 0,5 godz.

Następnie po wymianie chłodnicy zwrotnej na długą chłodnicę Liebiga (1) oddestylowuje się aldehyd octowy chłodząc odbieralnik mieszaniną oziębiającą.

B. Do kolby kulistej poj. 400 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną dług. 80 cm wprowadza się 94 g (1 mol) fenolu oraz 2 ml stęż. kwasu solnego. Po ochłodzeniu kolby w wodzie z lodem wlewa się porcjami 88 g (2 mole) acetaldehydu i po starannym wymieszaniu ogrzewa powoli na łaźni wodnej. Po 3—4 godz ogrzewania zawartość kolby rozdziela się na dwie warstwy; warstwa górna jest wodnym roztworem nie przereagowanych substratów (fenolu i acetaldehydu) — dolna zawiera żywicę. Po ochłodzeniu kolby górną warstwę oddziela się od żywicy przez dekantację, a ciekłą, gęstą żywicę przenosi na parownicę porcelanową i przemywa trzema porcjami po 100 ml gorącej wody. Odczyn ostatniej porcji wody powinien być obojętny. Parownicę z żywicą umieszcza się w suszarce i ogrzewa w temp. 100—110° w ciągu 4—5 godz a następnie w temp. 130° przez 6 godz.

Otrzymuje się ok. 100 g (0,83 mola, 83% ilości teoretycznej) żółtawo zabarwionej żywicy (2) o temp. mięknięcia oznaczonej metodą Krämera-Sarnowa ok. 80°, rozpuszczalnej w acetonie, alkoholu, mieszaninie benzenu z alkoholem i w innych rozpuszczalnikach organicznych.

U w a g i

1. Czysty aldehyd octowy wrze w temp. 20,2°. Pożądane jest przepuszczanie przez chłodnicę wody wodociągowej, którą dodatkowo ochłodzono przeprowadzając ją przez spiralną wężownicę miedzianą, umieszczoną w wodzie z lodem.

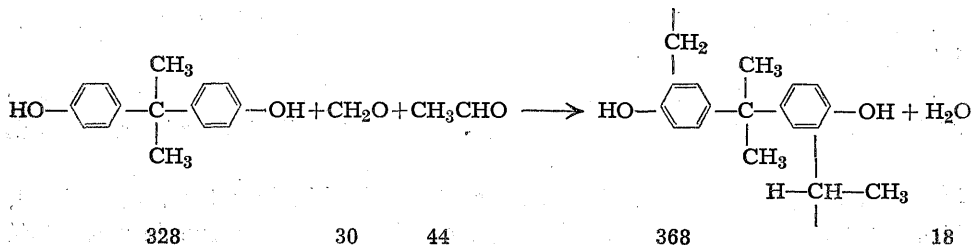
2. Żywica stosowana jest do celów lakierniczych.

L i t e r a t u r a

1. Andrianow K. A., Kardaszew D. A.: *Praktičeskie raboty po iskuswiennym smołam i plastmassam*, Goschimizdat. Moskwa (1946 r.).

44. Żywica 2,2-[p-hydroksyfenylol]-propanowo-acetaldehydowa (sztuczny szelak)

Opracował R. T. Sikorski



Odczynniki		Aparatura
2,2-bis[p-hydroksyfenylo]-propan (dian)	200 g	Zestaw do polikondensacji z kolbą poj. 500 ml (p. str. 14)
Aldehyd octowy cz.	50 g	Zlewka 350 ml
Formalina 36-proc.	142 ml	Taca metalowa 15 × 20
Kwas solny stęż.	3 g	Moździerz porcelanowy
		Termometr 120°

Do kolby kulistej z dwoma szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr, wsypuje się 200 g (0,87 mola) dianu, uprzednio dokładnie rozdrobnionego w moździerz porcelanowym. Następnie wlewa się 50 g (1,14 mola) aldehydu octowego, 142 ml (1,6 mola) 36-proc. formali-ny oraz 3 g (0,028 mola) stęż. kwasu solnego. Kolbę zamyka się chłodnicą zwrotną i energicznie wstrząsając ogrzewa na łaźni wodnej do wrzenia mieszaniny reagującej. Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia przez 0,5 godz, po czym przerywa się ogrzewanie i chłodzi do temp. ok. 50°. Do kolby wlewa się następnie 300 ml wody ogrzanej do temp. ok. 50°, energicznie wstrząsa w celu dokładnego przepłukania żywicy i odstawia do rozdzielenia się mieszaniny na górną warstwę wodną i dolną — żywiczną. Warstwę wodną oddziela się od warstwy żywicznej za pomocą lewarka próżniowego (1). Płukanie żywicy przeprowadza się w analogiczny sposób jeszcze dwukrotnie. Przemytą żywicę odwadnia się następnie pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. ok. 60—70°. Po całkowitym oddestylowaniu wody (2) żywicę szybko ogrzewa się do temp. 150° i wylewa zawartość kolby na żelazną tacę z zagiętymi brzegami.

Tak otrzymana żywica ma barwę żółtą do żółtobrazowej i tt. wyższą niż 100°. Stosowana jest do celów powłokowych, np. do politurowania drewna (3).

Wydajność: 240 g żywicy, koloru jasnożółtego, temperatura mięknienia ok. 100° rozpuszczalnej w alkoholach.

U w a g i

1. Rurkę szklaną łączy się węzłem gumowym z pompką wodną i przy możliwie najmniejszym podciśnieniu zanurza się koniec rurki do warstwy wodnej. Przy odciąganiu wody należy zważać, aby nie mieszać zawartości kolby.

2. Zakończenie destylacji stwierdza się po zaniku skraplania się destylatu w chłodnicy. Dobrze odwodniona żywica jest przezroczysta.

3. Lakier otrzymuje się przez rozpuszczanie 40 g żywicy typu sztucznego szelaku w 60 g mieszaniny składającej się z 50 g alkoholu etylowego lub denaturatu, 6 g alkoholu butylowego i 4 g ftalanu butylowego jako plastyfikatora. Rozpuszczanie przeprowadza się w kolbie kulistej poj. 200 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewając w temp. wrzenia zawartość

kolby do wrzenia na łaźni wodnej aż do całkowitego zhomogenizowania roztworu.

Otrzymany lakier schnie na powietrzu przez parowanie.

Metody otrzymywania. Ogólne metody otrzymywania tego typu żywic są opisane m. in. w książce Łazariewa i Sorokina ¹.

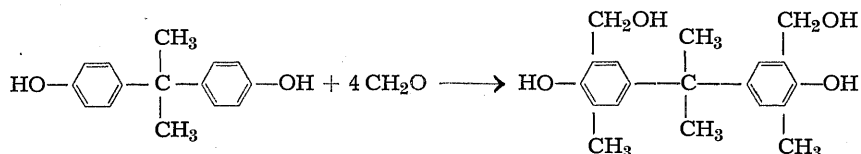
Literatura

1. Łazariew A., Sorokin W.: Żywice syntetyczne, (tłum. z ros.) PWT, Warszawa 1957, str. 90—140.

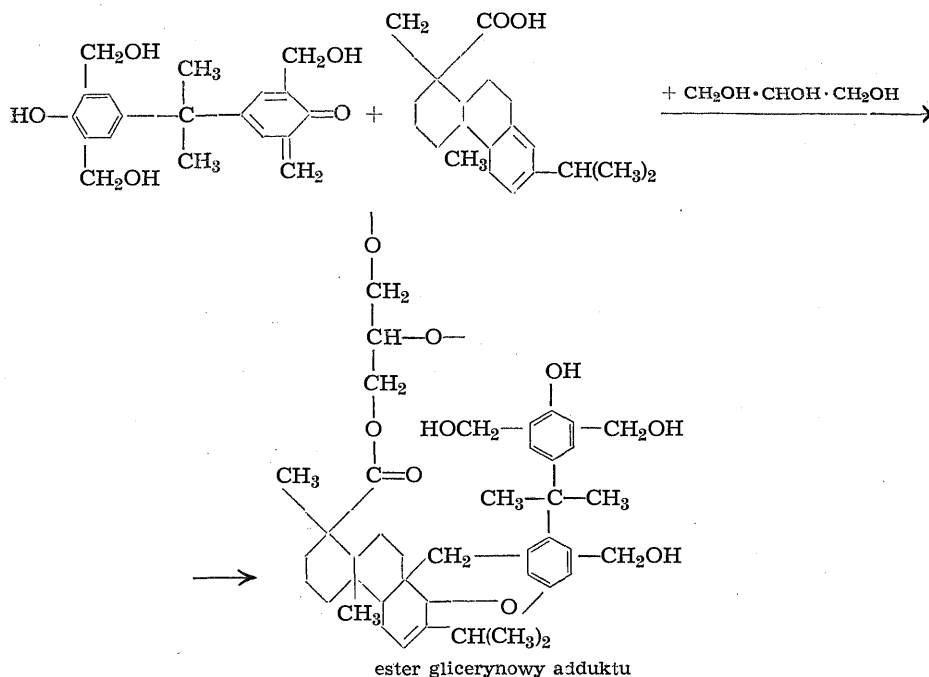
45. Tworzywa powłokowe z żywicy 2,2-bis(p-hydroksyfenylol)-propanowo-formaldehidowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną

Opracował R. T. Sikorski

a) rezol



b) addukt rezolu z kalafonią



Odczynniki

2,2-bis[p-hydroksyfenylo]-propan (dian)	80 g
Formalina, 36-proc. techn.	100 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 33-proc.,	31 g
Kwas siarkowy techn. 10-proc.	100 g
Kalafonia ekstrakcyjna	190 g
Tlenek magnezowy cz.	0,2 g
Gliceryna cz.	50 g
Tlenek cynkowy cz.	0,5 g
Olej lniano-tungowy polimeryzowany (p. prep. 97)	90 g
Żywiczian ołowiawy (p. prep. 34)	4 g
Żywiczian manganawy (p. prep. 34)	5 g
Żywiczian kobaltawy (p. prep. 34)	5 g
Terpentyna	30 g
Benzyna lakowa (tw. 160°)	50 g
Azot lub dwutlenek węgla z butli	

Aparatura

Zestaw typowy do poliestryfikacji z kolbą poj. 750 ml (p. str. 14)
Łaźnia piaskowa
Taca metalowa 10 × 25 cm
Kolba kulista 200 ml
Zlewka porcelanowa 300 ml
Moździerz porcelanowy $\varnothing$ 10 cm
Bagietka szklana $\varnothing$ 8 mm

A. Żywica 2,2-bis [p-hydroksyfenylo]-propanowo-formaldehydowa, modyfikowana kalafonią i gliceryną

a. Rezol dianowo-formaldehdowy

Do kolby kulistej z dwoma szyjami, poj. 200 ml, zaopatrzonej w termometr i chłodnicę zwrotną, wsypuje się 86 g (0,38 mola) dianu, wlewa 31 g (0,25 mola) 33-proc. roztworu wodorotlenku sodowego i umieszcza się kolbę w łaźni wodnej o temp. 20—25°. Po osiągnięciu przez zawartość kolby temp. 20—25° wlewa się przez chłodnicę zwrotną w dziesięciu porcjach 100 ml (1,2 mola) 36-proc. formaliny. Po wlaniu każdej porcji formaliny, zawartość kolby miesza się energicznie przez wstrząsanie, utrzymując stale temp. 20—25°. Po dodaniu całej ilości formaliny miesza się nadal zawartość kolby przez ok. 1 godz, a następnie odstawia na 4 godz utrzymując temp. 20—25°.

Z otrzymanego roztworu strąca się żywicę rezolową przez stopniowe wlewanie 100 g (0,1 mola) ok. 10-proc. roztworu kwasu siarkowego silnie mieszając zawartość kolby przez wstrząsanie. Następnie kolbę odstawia się na 0,5 godz i z nad strąconego rezolu dianowo-formaldehdowego dekantuje się górną warstwę wodną. Otrzymany rezol przemywa się siedmiokrotnie po 100 ml zimnej wody aż do zaniku jonów siarczanowych i uzyskania pH=6—7 przesączu wobec papierka uniwersalnego.

Otrzymuje się 95 g rezolu dianowo-formaldehdowego, który jest ciałem stałym o temp. mięknięcia ok. 60° i zabarwieniu jasnożółtym. Stosuje się go do wytwarzania adduktu z kalafonią.

b. Addukt rezolu dianowo-formaldehydowego z kalafonią

W starowanej kolbie kulistej poj. 750 ml stapia się 188 g rozdrobnionej kalafonii przez stopniowe ogrzewanie na łaźni piaskowej (1) do temp. 140—150°. Następnie przerywa się ogrzewanie i stop chłodzi się do temp. 110—120°. Wtedy bardzo ostrożnie (2) dodaje się małą porcję rezolu, uprzednio podgrzanego na łaźni wodnej do temp. 60° (3). Następuje gwałtowne pienienie i pryskanie zawartości kolby. Po lekkim wymieszaniu przez wstrząsanie kolby należy odczekać aż opadnie piana i zmniejszy się temperatura masy poniżej 100° i następnie wprowadza się kolejną małą porcję rezolu. Operacje te powtarza się do całkowitego wprowadzenia 32 g rezolu, przy czym przed każdorazowym wprowadzeniem rezolu zwiększa się temperaturę kolby do 110—120°. Następnie zakłada się na kolbę chłodnicę póżwrotną (p. prep. 42, uwaga 2), doprowadza strumień dwutlenku węgla, ogrzewa kolbę do temp. 200° i wprowadza 0,2 g tlenu magnezowego; po czym podnosi się temperaturę do 260° i ogrzewa przez dalsze 3 godz. Po zniknięciu piany z powierzchni oraz po sklarowaniu żywicy (4) przerywa się ogrzewanie, obniża temp. do 150° i w pobranej próbce oznacza się liczbę kwasową w celu obliczenia ilości gliceryny potrzebnej do zestryfikowania grup karboksylowych adduktu.

Otrzymuje się: 210 g adduktu (tzw. kwasy albertolowe).

c. Ester glicerynowy adduktu dianowo-formaldehydowego z kalafonią

Kolbę kulistą z dwoma szyjami, poj. 750 ml zawierającą 210 g adduktu (o LK ok. 120) ogrzewa się w łaźni piaskowej do temp. 120°. Po uzyskaniu przez reagenty temp. 120° przepuszcza się przez kolbę strumień gazu obojętnego (azotu lub dwutlenku węgla) z szybkością zapewniającą dobre wymieszanie zawartości kolby. Następnie podnosi się temperaturę adduktu do 200° i przez lejek wstawiony do tubusu bocznego kolby wlewa się stopniowo 50 g (0,54 mola) gliceryny zmieszanej z 0,5 g tlenu cynkowego, zakłada się chłodnicę zwrotną, wypełnioną wodą ogrzaną do temp. 70° (5) i zwiększa temp. do 260—270°. W tej temperaturze prowadzi się estryfikację, aż do uzyskania dodatniego wyniku analizy próbki kontrolnej (6). Gdy liczba kwasowa żywicy obniży się do ok. 25 (co trwa ok. 2—4 godz), zmienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną i ogrzewa mieszaninę do temp. 300°, silnie mieszając żywicę strumieniem gazu obojętnego. Przez następne 5 min ogrzewa się żywicę do temp. 305° w celu odpędzenia nadmiaru gliceryny i przerywa ogrzewanie. Ochłodzoną do temp. ok. 150—180° żywicę wylewa się na metalową tacę.

Otrzymuje się ok. 240 g żywicy dianowo-formaldehydowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną.

Żywica ma barwę jasnożółtą, temperatura mięknięcia 100—120° (wg Krämera-Sarnowa), LK ok. 20. Może być stosowana do produkcji lakieru rozpuszczalnikowego (7), lecz przede wszystkim do produkcji lakierów olejno-żywicznych, którym nadaje cenne cechy, jak skrócenie czasu schnięcia, podwyższenie odporności mechanicznej, a także odporności na działanie światła, czynników atmosferycznych, wody i starzenie.

B. Lakier z żywicy dianowej i oleju lnianego oraz tungowego

W zlewce porcelanowej poj. 300 ml, zaopatrzonej w termometr do 360° umieszcza się 30 g sproszkowanej żywicy dianowo-formaldehydowej, modyfikowanej kalafonią i gliceryną, oraz 90 g spolimeryzowanego termicznie oleju lniano-tungowego. Zlewkę ogrzewa się powoli na łaźni piaskowej do temp. 100—110° w ciągu 5 min, mieszając zawartość bagietką szklaną (Ø 8 mm). Następnie podnosi się temperaturę mieszaniny stopniowo (przez ok. 0,5 godz) do 280° i utrzymuje się w tej temperaturze przez 0,5 godz. Następnie obniża się temperaturę stopu do ok. 210° i stopniowo wysypuje sproszkowane sykatywy: 4 g żywiczynu ołowiawego, 5 g żywiczynu manganawego i 5 g żywiczynu kobaltawego. Po dokładnym wymieszaniu zawartości zlewki ogrzewa się mieszaninę przez 0,5 godz w temp. 180—200°. Następnie wyłącza się ogrzewanie i w temp. 150—160° wlewa do zlewki, przy ciągłym mieszaniu bagietką szklaną, 30 g terpentyny i ok. 25 g benzyny łakowej. Lakier odstawia się pod przykryciem na 1 dobę i dekantuje (8).

Otrzymuje się ok. 170 g lakieru olejno-żywicznego z żywicy dianowo-formaldehydowej modyfikowanej kalafonią i gliceryną.

Lepkość lakieru ok. 60 sek wg kubka Forda Nr 4 w temp. 20°. Lakier schnie w temperaturze pokojowej oksydacyjnie w ciągu ok. 12 godz na „pyłosuchość” i 18 godz całkowicie. Powłoki posiadają wysoki połysk, są elastyczne i twarde oraz przyczepne do drewna i metalu (9). Ze względu na dobrą odporność powłok na działanie światła oraz czynników atmosferycznych stosuje się je do wymalowań zewnętrznych.

U w a g i

1. Łaźnia piaskowa powinna posiadać odpowiednio wysokie brzegi, aby w przypadku pęknięcia kolby stop nie wylał się poza łaźnię.

2. W czasie wysypywania rezolu do kolby następuje pienienie i rozpryskiwanie mieszaniny. Przy wykonywaniu tej operacji należy pracować pod wyciągiem, ochraniając twarz tarczą ochronną z bezpiecznego szkła, ręce zaś rękawicami z polichlorku winylu.

3. Rezol ogrzewa się osobno w zlewce zanurzonej w łaźni wodnej o temp. 70°. Ogrzana żywica ma niższą lepkość, co ułatwia jej przelewanie.

4. Co 15 min pobiera się kroplę żywicy i umieszcza na szkiełku zegarkowym. Po ostudzeniu żywica powinna być przejrzysta i jednorodna.

5. Patrz prep. 42, uwaga 2.

6. Po godzinie od czasu wiania do kolby gliceryny pobiera się z kolby co 0,5 godz próbki żywicy, w których oznacza się liczbę kwasową oraz przejrzystość. Gotowa żywica ma liczbę kwasową ok. 20—25 i jest przejrzysta oraz jednorodna.

7. Do żywicy dodaje się plastyfikatory i rozpuszcza się w benzynie lakowej lub ksylenie. Powłoki są nieodporne na działanie rozpuszczalników organicznych, nie odznaczają się także dobrą przyczepnością i elastycznością.

8. W miarę potrzeby gotowy lakier rozcieńcza się do konsystencji malarzkiej benzyną lakową.

9. W podobny sposób przygotowuje się spoiwa do emalii, stosując jednakże ok. 20% więcej oleju. Przez utarcie spoiwa z odpowiednią mieszaniną pigmentów i wypełniaczy otrzymuje się emalie.

Metody otrzymywania. Otrzymywanie adduktów kalafonii z rezolem opisuje Hultsch¹, ogólne dane dotyczące żywic fenolowych modyfikowanych podaje Carswell² i Korszak³.

Literatura

1. Hultsch K.: Ber. 74, 898 (1941).
2. Carswell T.: Phenoplasts, Interscience Publishers INC New York 1947.
3. Korszak W.: Metody wysokomolekularnej organiczkiej chemii, Izdatielstwo Akademii Nauk SSSR, Moskwa 1953, t. I, str. 481.

46. Tłoczywo fenolowe

Opracował J. Lindeman

A. Żywica nowolakowa

Odczynniki

Fenol techn.	500 g
Formalina 36-proc.	960 ml
Kwas szczawiowy	22 g

Aparatura

Reaktor metalowy 10 l (p. rys. I-4)
Taca ze stali nierdzewnej

(1) 1500 g (16 moli) techn. fenolu, 960 ml (12,8 mola) 36-proc. formaliny i 22 g (0,25 mola) kryst. kwasu szczawiowego wprowadza się do reaktora

przez zamykany gwintowanym korkiem otwór w pokrywie reaktora (1). Po zakręceniu otworu włącza się żarówkę oświetlającą wnętrze kociołka, uruchamia mieszadło oraz podaje wodę na chłodnicę zwrotną. Następnie przez otwarcie zaworu parowego zawartość reaktora nagrzewa się ostrożnie do temp. ok. 80° , śledząc wzrost temperatury na termometrze umieszczonym w kieszeni na pokrywie (2). Od momentu gdy ciecz zacznie wrzeć, ogrzewa się zawartość kotła w ciągu 1 godz. Wodę wprowadzoną z surowcami i wydzieloną w reakcji kondensacji usuwa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. W tym celu zamyka się zawór łączący wnętrze aparatu z atmosferą, uruchamia się pompę próżniową i otwiera zawór na przewodzie ssącym (3). Destylację prowadzi się do momentu aż termometr wskaże temp. $90-95^{\circ}_{20}$, a próbka żywicy pobrana z reaktora będzie krucha po ostygnięciu (4). Po ukończonej destylacji (ok. 750 ml destylatu) wyłącza się próżnię, wprowadza powoli powietrze do reaktora, a następnie odkręca śruby pokrywy, zdejmuje ją i jeszcze gorącą stopioną zawartość reaktora wylewa na tacę przez przechylenie kociołka. Reaktor myje się ciepłym roztworem 10—20-proc. roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie wodą.

U w a g i

1. Fenol należy uprzednio rozdrobnić. Dawkowanie fenolu można ułatwić przez upłynnienie go dodatkiem 7—9% wody. Przy ładowaniu fenolu do reaktora należy używać okularów ochronnych i rękawic gumowych. Nie wdychać par fenolu. Skórę opryskaną fenolem zmyć szybko alkoholem etylowym, a następnie ciepłą wodą z mydłem. Oparzenia fenolem trudno się goją i pozostawiają blizny.

2. W temp. ok. 70° rozpoczyna się egzotermiczna reakcja, zbyt gwałtowny jej przebieg może spowodować wyrzucenie zawartości reaktora przez chłodnicę. Należy obserwować przebieg procesu przez okienko wziernika i regulować dopływ pary lub (w początkowej fazie) zimnej wody do płaszcza, tak aby ciecz cały czas spokojnie wrzała.

3. Włączanie próżni należy przeprowadzać powoli i ostrożnie. Po uchyleniu zaworu na przewodzie ssącym ciecz zaczyna gwałtownie wrzeć, lecz po chwili temperatura obniża się i możliwy jest dalszy spadek ciśnienia. Jeżeli ciecz wrze zbyt gwałtownie, zaworem łączącym aparaturę z atmosferą można wpuścić do aparatu nieco powietrza.

4. Dla pobrania próbki konieczne jest wyłączenie próżni i wpuszczenie do aparatu powietrza. Próbkę pobiera się rurką szklaną o średnicy ok. 0,7 mm po uprzednim zatrzymaniu silnika mieszadła. Próbkę wylewa się na szkiełko zegarkowe, parowniczkę lub kawałek blachy.

B. Tłoczywo fenolowe

Odczynniki		Aparatura
Żywica nowolakowa	1000 g	Walce laboratoryjne ogrzewane parą
Mąka drzewna	1000 g	Młynek tarczowy
Sześciometylenoczteroamina	120 g	Młynek udarowy
Tlenek magnezowy	10 g	Kredki termochromowe
Stearynian magnezu	20 g	Taca metalowa
Sadza lub barwnik		

1000 g sproszkowanej na młynku tarczowym żywicy nowolakowej, 1000 g mąki drzewnej, 120 g sześciometylenoczteroaminy, 10 g tlenku magnezowego i 20 g stearynianu magnezu odważa się na wadze technicznej i starannie miesza na tacy metalowej. Do mieszaniny dodaje się w zależności od rodzaju tłoczywa 150 g sadzy aktywnej (tłoczywo czarne) lub 150 g pigmentu nieorganicznego, 100 g pigmentu organicznego lub 3—10 g barwnika. Walce laboratoryjne nagrzewa się przez włączenie dopływu pary, tak, aby przedni walec miał temp. 85—90°, zaś tylny 95—100°. Następnie uruchamia się napęd walców i sprawdza działanie dźwigni zabezpieczającej. Tacę pod walcami nakrywa się arkuszem kartonu lub papieru pakowego i po uregulowaniu szczeliny pomiędzy walcami (1—3 mm) sypie na nie powoli szufelką przygotowaną uprzednio mieszaninę. Proszek nadtapia się na powierzchni walców i tworzy tzw. „skórę”. W miarę dosypywania mieszanki szczelinę nieco poszerza się, tak aby po podaniu ok. 400—500 g tylny walec był pokryty warstwą masy, a w szczelinie zebrał się niewielki nadmiar stopionej mieszanki. Proszek, jaki spadł z walców na rozłożony pod nimi papier, zbiera się i wysypuje na mieszaninę w szczelinie. Skórę, jaka tworzy się na tylnym walcu, rozcina się od czasu do czasu nożem z blachy mosiężnej jednym szybkim cięciem wzdłuż osi obrotu, podważa, składa na pół i zrzuca pomiędzy walce (2). Po 5—10 min walcowania skórę zdejmuje się nożem z walca, zrzuca na tacę, a po ostygnięciu kruszy i następnie miele na proszek w młynku udarowym. Tłoczywo przechowuje się w cynowanych puszkach lub blaszankach ze szczelnymi pokrywkami.

Po skończonej pracy walce czyści się mechanicznie (przy wyłączonym napędzie), a powierzchnię walców pokrywa cienką warstwą wazeliny dla ochrony przed korozją.

U w a g i

1. Temperaturę walców można ustalić przy pomocy czujnika termistorowego, kredek termochromowych lub też umieszczając na powierzchni walca kryształek odpowiedniej substancji wskaźnikowej dobranej wg tablicy umieszczonej na str. 325.

2. Przygotowywanie tłoczywa na walcach wymaga zachowania ostrożności. Gdy urządzenie jest w ruchu, nie wolno dotykać ręką walców lub

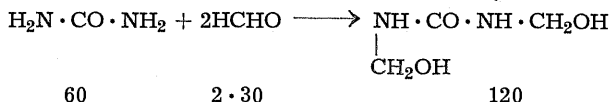
skóry, do tego celu służy odpowiednia łopatką drewniana lub nóż z blachy mosiężnej.

Literatura

1. Redfarn C. A., Allcott A.: Experimental Plastic for Students, Iliffe, London 1949, str. 20.
2. Barg E. I.: Technologia Tworzyw Sztucznych (tłum. z ros.), PWT Warszawa 1957, str. 364.
3. Pochwalski J.: Fenoplasty, PWT. Warszawa 1955, str. 118.

47. Żywica mocznikowa do apretur przeciwmnących

Opracował Jan Brzeziński



Odczynniki

Formalina techn. 36-proc. 150 ml (p. str. 398)	167 g
Mocznik techn.	60 g
Trójetanoloamina	20 ml
Kwas borowy cz.	5 g
Chlorek amonowy, techn.	1 g
Wodorosiarczyn sodowy	25—35 g
Emulgator (np. Petepon G)	0,5 g
Węglan sodowy	2 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	300 ml
2 termometry 0°—100°C	
Zlewka 1,5 l	
Krystalizator lub kiuweta 1 l	
Chłodnica zwrotna	
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym	
Pehametr (dokł. ± 0,1 pH)	
Łaźnia wodna	
Wałki odciskające lub wyżymaczka	

Do kolby kulistej z trzema szyjami o poj. 300 ml, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę i termometr, wlewa się 150 ml (166 g, 2 mole) 36-proc. formaliny i alkalizuje trójetanoloaminą do pH 7,5—7,8 przy użyciu pehametru. Następnie wsypuje się rozdrobniony mocznik i po uruchomieniu mieszadła rozpoczyna łagodne ogrzewanie. Reakcję prowadzi się w ciągu 3 godz w temp. 45—50°, a następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej. Po oziębieniu zastygła ona na śnieżnobiałą pastę, składającą się zasadniczo z dwumetylolo-mocznika, który wytrącił się na skutek niedostatecznej rozpuszczalności w zimnej wodzie (1).

Otrzymana pasta jest surowcem do sporządzania kąpeli impregnacyjnej dla tkanin. Pasta ma trwałość kilku miesięcy podczas przechowywania w zamkniętym naczyniu w temperaturze pokojowej.

Kąpiel impregnacyjną otrzymuje się przez rozpuszczenie pasty (ok. 240 g) w 760 ml ciepłej wody — do kąpeli dodaje się następnie ok. 30 g

wodorosiarczynu sodowego (2) oraz 5 g kwasu borowego i 1 g chlorku amonowego. pH tej kąpieli powinno wynosić 6,1—6,4. Gdyby pH było zbyt wysokie, należy dodać nieco więcej chlorku amonowego. Trwałość kąpieli w temperaturze pokojowej wynosi ok. 6 godz.

Kąpiel podgrzewa się do temperatury ok. 30°C i przelewa do płaskiej prostokątnej kiuwety porcelanowej. Przez kąpiel tę przeciąga się tkaninę, na którą chce się nałożyć apreturę przeciwnącą (3). Następnie odciska się nadmiar roztworu na wyżymacze. Szybkość przeciągania tkaniny przez kąpiel powinna gwarantować całkowicie równomierne jej nasycenie. Rozstawienie wałków wyżymaczki należy ustalić w taki sposób, aby ilość suchej substancji pozostającej żywicy wynosiła 7—10% w stosunku do ciężaru tkaniny.

Tkaninę suszy się najpierw w temp. 70—80° w ciągu ok. 60 min, a następnie ogrzewa w ciągu 5 min w temp. 140° w celu ostatecznego utwardzenia żywicy mocznikowej. Następnie tkaninę pierze się dokładnie w ciągu ok. 20 min w kąpieli wodnej o temp. 40—50°, zawierającej 2 g/l sody i 0,5 g/l emulgatora, np. Peteponu G; wypraną tkaninę suszy się po woli w ciepłym pomieszczeniu.

U w a g i

1. Kondensat jest wodną zawiesiną (pastą) dwumetylolomocznika i niewielkiej ilości jednometylolomocznika; w układzie jest ponadto pewna ilość mrówczanu trójetanoloaminy, metanolu oraz niezwiązanego formaldehydu, znajdującego się w równowadze z dwu- i jednometylolomocznikiem.

2. Dodatek wodorosiarczynu do kąpieli ma na celu związanie wolnego formaldehydu. Przed dodaniem siarczynu pożądane jest określenie zawartości wolnego formaldehydu w kąpieli, aby dokładnie obliczyć równowaznikową ilość siarczynu.

3. Apretura przeciwnąca stosowana jest do tkanin bawełnianych i z jedwabiu wiskozowego. Do tkanin wełnianych i jedwabnych apretury te nie mają zastosowania. Apretura przeciwnąca jest apreturą wewnętrzną, gdyż przenika do wnętrza włókienek celulozy i dzięki temu bardzo nieznacznie zmienia chwyt tkaniny, przepuszczalność powietrza i gazów, nasiąkliwość, zdolność do barwienia itp. Badanie efektywności apretury polega na pomiarze tzw. kąta mięcia przed nałożeniem apretury oraz tkaniny uszlachetnionej. Metodę pomiaru podaje m. in. Polska Norma PN-54/P-04737.

Metody otrzymywania. Otrzymywanie mocznikowych kondensatów do apretur przeciwnących polega na przeprowadzeniu reakcji przyłączania formaldehydu do mocznika w takich warunkach, aby kondensacja nie poszła dalej z wytworzeniem produktów nierozpuszczalnych lub też z wy-

tworzeniem dużych cząsteczek, które nie mogą przeniknąć do wnętrza włókienek. Z tego powodu kondensację prowadzi się w stosunkowo niskiej temperaturze (poniżej 60°) w środowisku lekko zasadowym. Alkalizowanie formaliny ługiem sodowym lub amoniakiem nie daje dobrych wyników ze względu na spadek pH podczas reakcji, na skutek reakcji Cannizzaro (w przypadku NaOH) lub na skutek przereagowania formaldehydu z mocznikiem (w przypadku NH_3). Dobre wyniki daje natomiast alkalizowanie trójetanoloaminą, która zapewnia bardzo dobrą trwałość pH.

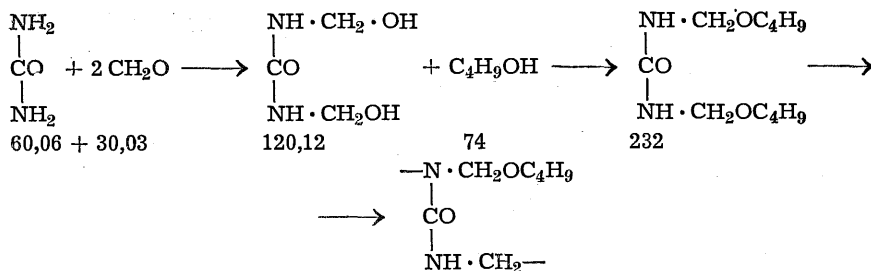
W celu całkowitego utwardzenia żywicy mocznikowej podczas suszenia tkaniny konieczne jest obniżenie pH środowiska. W tym celu dodaje się różne katalizatory kwaśne, jak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ZnCl_2 i in. Dobre wyniki daje kwas borowy i chlorek amonowy.

Literatura

1. Pat. bryt. 291 473.
2. Majzner J., Jędrusiak Z.: *Przem. Włókienniczy*, **10**, 319 (1956).
3. Majzner J., Jędrusiak Z., Brzeziński Jerzy: *Przem. Włókienniczy*, **11**, 285 (1957).
4. Brzeziński Jan, Wirpsza Z.: *Aminoplasty*, PWT, Warszawa 1960.

48. Żywica mocznikowo-formaldehdowa, modyfikowana alkoholem butylowym

Opracował R. T. Sikorski



Odczynniki

Mocznik	30 g
Formalina 36-proc.	90 ml
Alkohol butylowy	160 ml (130 g)
Bezwodnik ftalowy	0,77 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10-proc.	10 ml

Aparatura

Zestaw do polikondensacji (p. str. 14)
Kolba kulista z dwoma szyjami 500 ml
Chłodnica zwrotna
Termometr

Do kolby kulistej z dwoma szyjami, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr poj. 500 ml wlewa się 90 ml (1,1 mola) 36-proc. formaliny

i przez dodanie kilku mililitrów 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego ustala się pH 7,5—8 wobec wskaźnika uniwersalnego. Następnie mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 50° i wysypuje ciągle mieszając (1) w pięciu porcjach 30 g (0,5 mola) dokładnie rozdrobionego mocznika. Mieszaninę ogrzewa się następnie przez 10 min do temp. 70° i wlewa się do kolby 160 ml (130 g, 1,8 mola) alkoholu butylowego, w którym wyznaczono 0,7 g bezwodnika ftalowego. Po dokładnym wymieszaniu zawartość kolby ogrzewa się przez ok. 0,5 godz do wrzenia (ok. 92—96°) rozwarstwienia się. Zawartość kolby rozdziela się na warstwę górną — żywiczną i warstwę dolną — wodną. Żywicę chłodzi się odstawiając na 0,5 godz i lewarkiem próżniowym (2) oddziela warstwę żywiczną od warstwy wodnej. Następnie do kolby dodaje się 300 ml ciepłej wody (50°), lekko miesza i odstawia do rozdzielania. Po rozdzieleniu oddziela się warstwę wodną od żywicznej (lewarkiem próżniowym). Płukanie żywicy powtarza się jeszcze trzykrotnie. Przemytą żywicę, odwadnia się następnie pod zmniejszonym ciśnieniem ogrzewając żywicę najwyżej do temp. 70° aż do uzyskania klarownego destylatu oraz przewidzianego stężenia żywicy w roztworze (3).

Otrzymuje się 170 g ok. 50-proc. butanolowego roztworu żywicy mocznikowo-formaldehdowej modyfikowanej butanolem.

Żywicę stosuje się analogicznie jak żywicę melaminowo-formaldehydową (p. prep. 50). Powłoki otrzymane z żywicy mocznikowo-formaldehdowej modyfikowanej alkoholem butylowym i dodatkowo zmiękczonej np. plastifikatorem gliptalowym, modyfikowanym olejem rycynowym odznaczają się bezbarwnością, odpornością na działanie wody oraz czynników atmosferycznych.

U w a g i

1. Przy większych szarżach najlepiej zastosować mieszadło mechaniczne.
2. Patrz prep. 44, uwagi 1, 2.
3. W pierwszej fazie destylacji oddestylowuje się mętny azeotrop butanolu z wodą (p. prep. 44, uwaga 2).

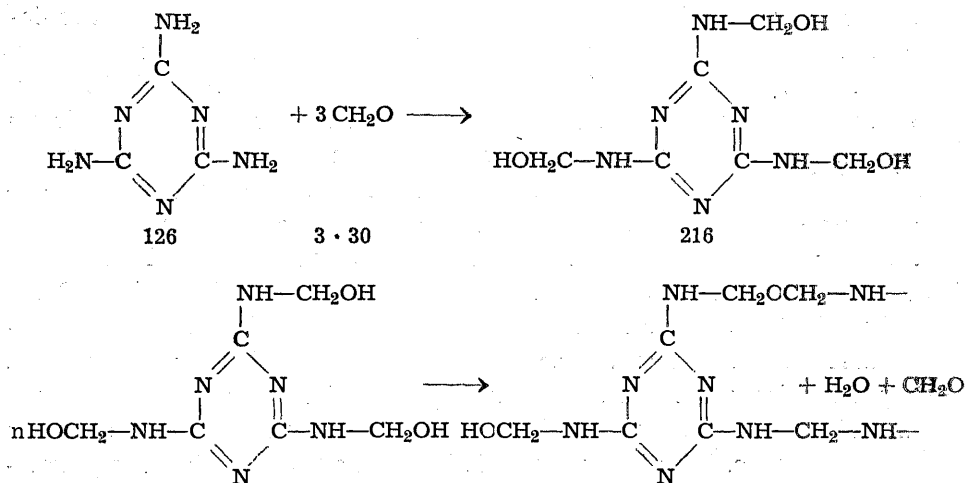
Metody otrzymywania. Otrzymywanie żywic mocznikowych opisują Łazariew¹ oraz Brzeziński i Wirpsza².

L i t e r a t u r a

1. Łazariew A., Sorokin M.: Żywice syntetyczne (tłum. z ros.). PWT. Warszawa 1950, str. 143—153.
2. Brzeziński J., Wirpsza Z.: Aminoplasty. PWT. Warszawa 1960, str. 293.

49. Żywica melaminowa

Opracował J. Brzeziński



Odczynniki

Formalina (1) 36-proc. 225 ml	250 g
Melamina techn. 126 g	
Wodorotlenek sodowy, roz- twór 2 normalny 6 ml	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 600 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczel- nieniem ręciovym
Chłodnica zwrotna
Łaźnia wodna
2 termometry do 100°C
Zlewka 50 ml
Biureta 25 ml
Pipeta 5 ml

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 600 ml wprowadza się 225 ml (250 g, 3 mole) 36-proc. formaliny i zobojętnia ją przez stopniowe dodawanie 2 n roztworu wodorotlenku sodowego w obecności wskaźnika uniwersalnego do pH 7,0. Ilość wodorotlenku można w przybliżeniu obliczyć po oznaczeniu kwasowości formaliny (1). Po uzyskaniu pH = 7,0 dodaje się dalej roztwór wodorotlenku sodowego w ilości równej 1/4 objętości zużytej do zobojętnienia formaliny (pH roztworu wynosi ok. 8,5).

Następnie wsypuje się do kolby 126 g (1 mol) drobno zmielonej melaminy, zaopatruje kolbę w mieszadło z uszczelnieniem ręciovym, chłodnicę zwrotną i termometr i umieszcza na łaźni wodnej; po uruchomieniu mieszadła mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia (ok. 92°—96°).

Przebieg kondensacji kontroluje się od momentu rozpuszczenia się melaminy analizując próbki kondensatu (2).

Czas kondensacji w temperaturze wrzenia od rozpuszczenia się melaminy do osiągnięcia tolerancji 2 waha się w dość szerokich granicach od 0,5 do 5 godz. Kondensację kończy się przez ochłodzenie żywicy do temperatury pokojowej (3). Aby żywica po ochłodzeniu miała pożądaną tolerancję, należy chłodzenie rozpocząć już przed osiągnięciem tej końcowej tolerancji.

Podczas kondensacji należy także co pewien czas sprawdzać pH układu. Gdyby pH spadło poniżej wartości 7,0, należy dodać nieznaczną ilość 2 n NaOH do uzyskania pH 7,5—8,0 (4, 5).

U w a g i

1. Analiza formaliny podana jest na str. 398. Dla formaliny oprócz zawartości formaldehydu pożądane jest oznaczenie kwasowości.

2. Najpierw określa się stopień skondensowania żywicy przez pomiar czasu mętnienia, a następnie przez pomiar tolerancji wodnej żywicy. W zależności od przeznaczenia żywicy melaminowej oraz wymaganej trwałości kondensatu (I) reakcję kondensacji można prowadzić do osiągnięcia różnego stopnia skondensowania.

Metylolomelaminy, powstające w pierwszym etapie reakcji przyłączenia, są związkami trudno rozpuszczalnymi w układzie i wytrącającymi się przy jego ostygnięciu. W miarę postępu reakcji kondensacji tworzą się wyżej cząsteczkowe produkty, które opóźniają wytrącanie się osadu metylołomelamin. Dlatego też kropla roztworu kondensatu, położona na szkiełko, początkowo mętnieje natychmiast po ostygnięciu; następnie czas mętnienia wzrasta do 3, 5, 10, 25 min. Próbkę na zmętnienie należy pobierać co 10 min i notować czas mętnienia. W pierwszym okresie kondensat jest nieskończenie rozcieńczalny wodą. W miarę wzrostu cząsteczek kondensat staje się stopniowo hydrofobowy i mętnieje przy dodawaniu wody. Po osiągnięciu czasu do mętnienia pobranej próbki dłuższego niż 15 min następne próbki żywicy bada się co 10 min na tolerancję wody. Początkowo 1 kroplę żywicy rozcieńcza się dużą ilością wody, o temp. ok. 20° — ma to na celu określenie momentu wystąpienia tzw. „pierwszej strącalności”. Gdy próba na pierwszą strącalność zmętnieje, tolerancję następnych próbek bada się ilościowo: 5 ml próbki pobrane pipetą wlewa się do zlewki poj. 50 ml, chłodzi do temp. 20° i dodaje stopniowo z biurety wodę destylowaną aż do wystąpienia trwałego zmętnienia — tolerancją nazywamy stosunek objętości dodanej wody do objętości próbki żywicy.

Dla celów włókienniczych (apretury przeciwmnące) oraz dla papiernictwa kondensację można kończyć już w momencie otrzymania metylolomelamin (np. przy czasie mętnienia kropli wynoszącym 3—5 min). Kondensację klejów i innych kondensatów melaminowych, które przeznaczone są do suszenia rozpryskowego, przerywa się przy tolerancji wodnej 3—5; żywice dla tłoczyw kondensuje się do tolerancji 2—3, a dla laminatów do tolerancji 0,5—1.

3. Żywica melaminowa w roztworze wodnym jest złożonym, nietrwałym układem, w którym podczas przechowywania zachodzą zmiany fizyczne (wytrącanie się osadów, żelowanie) i chemiczne (dalsze reakcje kondensacji). „Trwałość” kondensatu, tzn. czas, w ciągu którego pozostaje on klarowny i ciekły w temperaturze pokojowej, zależy od stopnia skondensowania żywicy i waha się od kilku do kilkunastu minut dla żywic nieskończenie rozcieńczalnych w wodzie do kilku dni dla żywic o niskiej tolerancji wodnej (poniżej 1).

4. Analizy gotowej żywicy w zasadzie nie przeprowadza się. Żywica jest mieszaniną szeregu związków o różnym stopniu zmetylolowania i skondensowania. Metanol obecny w formalinie częściowo metyluje grupy metylolowe żywicy. Część formaldehydu pozostaje nie związana ze względu na równowagowy charakter reakcji przyłączania formaldehydu do melaminy. Oznaczanie zawartości wolnego formaldehydu można przeprowadzać metodą siarczynową lub jodometryczną (p. str. 398).

5. Wydajność żywicy wynosi w zasadzie 100%. Przy oznaczaniu zawartości suchej substancji wyniki różnią się w zależności od metody suszenia — wydajność w przeliczeniu na suchą substancję w stosunku do łącznej ilości melaminy i formaldehydu wynosi ok. 80%.

Metody otrzymywania. Żywicę melaminowo-formaldehydową można otrzymywać przy stosunku molowym melaminy do formaldehydu jak 1 : 2—6. Najczęściej stosowany jest stosunek 1 : 2,5—3. Metody otrzymywania żywic podali po raz pierwszy Gams, Widmer i Fisch¹. Wpływ czystości i składu surowców wyjściowych, stopnia rozdrobnienia melaminy, pH, temperatury na szybkość i przebieg kondensacji omawia Michaud². Informacje o własnościach, otrzymywaniu i zastosowaniu żywic melaminowych podaje monografia Brzezińskiego i Wirpszy³.

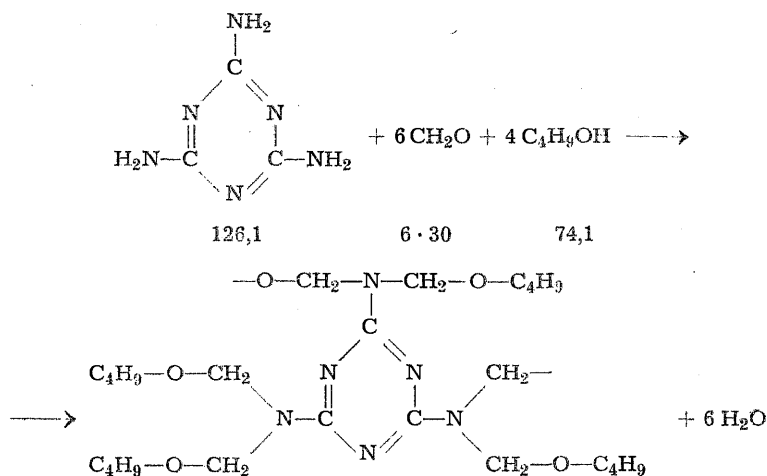
Literatura

1. Gams A., Widmer G., Fisch W.: *Helv. Chim. Acta*, **24**, 302 E (1941).
2. Michaud M.: *Kunststoffe*, **47**, 636 (1957).
3. Brzeziński J., Wirpsza Z.: *Aminoplasty*, PWT. Warszawa 1960.

50. Tworzywa powłokowe z żywicy melaminowo-formaldehydowej, modyfikowanej alkoholem butylowym

Opracował R. T. Sikorski

A. Żywica melaminowo-formaldehydowa modyfikowana alkoholem butylowym



Odczynniki

Melamina	50 g
Formalina 36-proc.	260 ml
Alkohol butylowy	(400 g) 495 ml
Toluen	50 g
Ksylen techn.	50 g
Żywica gliptalowa, modyfikowana olejem rycynowym (p. prep. 100)	30 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 10-proc.	10 ml
Kwas fosforowy 75-proc.	20 ml
Biel cynkowa „biała pieczęć”	30 g
Ultramaryna	0,02 g

Aparatura

Zestaw do polikondensacji z (p. str. 14)
Kolba kulista z trzema szyjkami 750 ml
Zlewka poj. 50 ml
Zlewka poj. 200 ml
Moździerz porcelanowy $\varnothing$ 10 cm

Do kolby kulistej z trzema szyjkami poj. 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr, wlewa się 260 ml (3,1 mola) 36-proc. formaliny i ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 60–80°. Następnie dodaje się kilka ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego do uzyskania pH = 8–8,5 wobec wskaźnika uniwersalnego. Po uruchomieniu mieszadła dodaje się w pięciu porcjach 50 g (0,398 mola) melaminy i ogrzewa zawartość kolby utrzymując temp. 70°. Po całkowitym rozpusz-

czeniu melaminy (co nie powinno trwać dłużej jak 10 min), mieszaninę ogrzewa się jeszcze przez 10 min do temp. 70° , po czym wlewa się do kolby trzema porcjami 300 g (370 ml, 4 mole) alkoholu butylowego, uprzednio zakwaszonego do pH ok. 5 za pomocą 75-proc. kwasu fosforowego, wobec wskaźnika uniwersalnego. Następnie ogrzewa się mieszaninę do wrzenia (ok. $92-96^{\circ}$) i utrzymuje w tej temperaturze do rozwarstwienia na górną warstwę żywiczną i dolną — wodną, co przejawia się zmętnieniem mieszaniny. Wówczas przerywa się ogrzewanie i pozostawia kolbę do ochłodzenia i dokładnego rozwarstwienia, po czym oddziela się lewarkiem próżniowym (1) warstwę wodną od żywicznej. Następnie wlewa się do kolby 300 ml wody ogrzanej do temp. ok. 50° , energicznie miesza w celu dokładnego przepłukania butanolowego roztworu żywicy, wyłącza mieszadło i ponownie odstawia do rozdzielania warstw: górnej — żywicznej i dolnej — wodnej. Dolną warstwę wodną oddziela się od żywicznej przy pomocy lewarka próżniowego i następnie powtarza się dwukrotnie przemycanie roztworu żywicy.

Przepłukany butanolowy roztwór żywicy melaminowo-formaldehydowej zetyfikowanej butanolem odwadnia się pod próżnią. Destylację próżniową przeprowadza się na łaźni wodnej nie przekraczając temperatury żywicy ok. 70° , aż do uzyskania klarownego destylatu (2). Otrzymany roztwór butanolowy żywicy odstawia się na kilka dni do dekantacji (3).

Tak otrzymany roztwór żywicy melaminowo-formaldehydowej, modyfikowanej alkoholem butylowym służy do otrzymywania kompozycji powłokowych (4).

Otrzymuje się 260 g ok. 50-proc. roztworu żywicy w alkoholu butylowym.

B. Lakier melaminowy

15 g żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem rycynowym (p. prep. 100) (5) umieszcza się w zlewce poj. 50 ml, po czym silnie mieszając bagietką szklaną ogrzewa na osłoniętej płytce elektrycznej do temp. ok. 90° . Następnie wlewa się do zlewki 20 g (25 ml) alkoholu butylowego i miesza przez ok. 5 min aż do całkowitego rozpuszczenia plastyfikatora gliptalowego. Równolegle ogrzewa się w zlewce poj. 500 ml 200 g 50-proc. roztworu żywicy melaminowo-formaldehydowej, modyfikowanej alkoholem butylowym i po osiągnięciu temp. ok. 80° wlewa się gorący 50-proc. roztwór plastyfikatora. Po dokładnym wymieszaniu zawartości zlewki ogrzewanie przerywa się i gotowy lakier odstawia pod przykryciem do ostygnięcia.

Otrzymuje się 220 g lakieru melaminowego (6).

Otrzymany lakier jest przezroczystą cieczą o zabarwieniu lekko żółtym. Należy on do reaktywnych tworzyw powłokowych (7). Po naniesieniu na oczyszczony i odtłuszczony przedmiot lakierowany lakier poddaje się przez ok. 15 min suszeniu

powietrznemu w celu odparowania rozpuszczalników. Następnie przedmiot lakierowany wstawia się do suszarki i utwardza kolejno przez 5 min w temp. 120°, 10 min w temp. 140° i 5 min w temp. 160°. Otrzymana powłoka charakteryzuje się estetycznym wyglądem, bezbarwnością, dużą odpornością na działanie światła i wody. Stosuje się ją do pokrywania metali.

Przedmioty drewniane, jak meble, podłogi, pokrywa się lakierem melaminowym, do którego należy dodać bezpośrednio przed użyciem ok. 5% 75-proc. kwasu fosforowego (8). Powłoka wysycha w temperaturze pokojowej do „pyłosuchości” przez 4 godz i całkowicie w ciągu 12 godzin. Uzyskuje się estetyczne, twarde i odporne na działanie wody powłoki ochronne.

C. Emalia melaminowa

25 g 50-proc. roztworu butanolowego żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem rycynowym (p. prep. 100) łączy się (jak przy otrzymywaniu lakieru melaminowego) z 25 g 50-proc. butanolowego roztworu żywicy melaminowo-formaldehydowej, modyfikowanej butanolem (p. prep. 50A) otrzymując 50 g spoiwa melaminowego. Po zdekantowaniu ostudzonego spoiwa uciera się je w moździerzu z dobrze roztartą mieszaniną 30 g bieli cynkowej oraz 0,02 g ultramaryny. Otrzymaną emalię rozcieńcza się do konsystencji malarskiej mieszaniną składającą się z 1 cz. butanolu i 1 cz. ksyleny.

Otrzymuje się ok. 80 g białej emalii melaminowej o lepkości ok. 60 sek wg kubka Forda nr 4, kryciu ok. 150 g/m².

Emalia schnie w temp. 160° w ciągu 30 min. Powłoka odporna jest na działanie wody, światła i temperatury do 200°. Stosuje się ją do malowania przedmiotów metalowych, jak maszyny, aparatura precyzyjna, radio, lodówki.

U w a g i

1. Patrz prep. 44, uwaga 1.

2. W początkowej fazie destylacji otrzymuje się destylat mętny, na skutek zawartości w nim wody. Skraplanie się destylatu klarownego można więc uważać za kryterium odwodnienia żywicy. Dla dokładniejszej kontroli można zbadać destylat na zawartość wody przy pomocy próby ksylenowej. W tym celu pobiera się kilka mililitrów świeżo skroplonego destylatu i wytrząsa w probówce z taką samą ilością ksyleny. Zmętnienie próbki świadczy o obecności wody w destylacie. Próba ksylenowa jest jednak niepraktyczna, gdyż wymaga stosowania odpowiednich odbieralników próżniowych. Po odwodnieniu żywicy destylację prowadzi się dalej w celu odpędzenia z roztworu nadmiaru butanolu. Oddestylowuje się butanol w ilości odpowiedniej do założonego stężenia żywicy. W przypadku

opisywanego preparatu należy oddestylować ok. 350 g destylatu, składającego się z butanolu, wody oraz nadmiaru nie przereagowanej formaliny.

3. W celu usunięcia nieznacznych ilości nierozpuszczalnych domieszek (np. soli nieorganicznych). Można także oczyścić roztwór przez sączenie na filtrze próżniowym lub przez odwirowanie.

4. Przez połączenie roztworu z roztworami żywic epoksydowych, poliestrowych, poliamidowych lub przez zmiękczenie odpowiednimi plastyfikatorami, można otrzymać cenne tworzywa powłokowe, charakteryzujące się bardzo znaczną odpornością na działanie światła, wody oraz dobrymi własnościami mechanicznymi.

5. W celu zmiękczenia żywicy melaminowo-formaldehidowej stosuje się oleje, np. tungowy, lniany polimeryzowany, a najlepiej nieschnące żywice gliptalowe. Z tych ostatnich najkorzystniejsze są gliptale, modyfikowane nasyconymi wyższymi kwasami tłuszczowymi. Plastyfikator gliptalowy modyfikowany olejem rycynowym odnacza się dostatecznie dobrymi własnościami i jest powszechnie stosowany.

6. Kolor lakieru zależy od zabarwienia plastyfikatora, gdyż żywica melaminowo-formaldehidowa jest bezbarwna.

7. Reaktywne tworzywa powłokowe schną na skutek procesów polikondensacji lub polimeryzacji, przebiegających pod działaniem katalizatorów (np. kwasów) lub energii cieplnej.

8. Jeśli lakier nie ma odpowiedniej konsystencji i nanoszenie jego sprawiałoby trudności (ślady pędzla na powierzchni, pęcherzenie) należy go rozcieńczyć mieszaniną o następującym składzie (w cz. wagi):

alkohol butylowy 25, toluen 50, ksylen 25.

Należy rozcieńczać stopniowo, za każdym dodaniem kontrolując przygotowany lakier (lepkość wg kubka Forda nr 4 od 20—60 sek w zależności od metody nanoszenia).

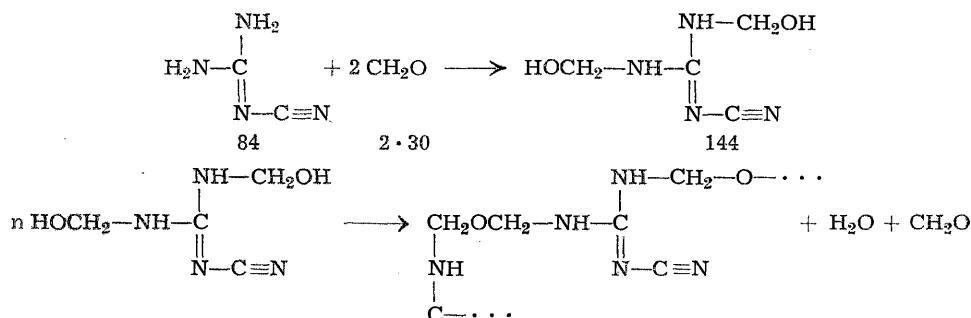
Metody otrzymywania. Metody otrzymywania lakieru melaminowo-formaldehidowego są przedmiotem licznych publikacji^{1, 2, 3}. Ogólny przegląd metod podaje Sikorski⁴, a teoretyczne podstawy procesu oraz własności lakieru charakteryzuje Sikorski oraz Brzeziński i Wirpsza⁵.

Literatura

1. Gams A., Widmer G.: *Helv. Chim. Acta.* **24**, 302 (1941).
2. Brzeziński J.: *Przem. Chem.*, **33**, 360 (1954).
3. Kappelmaier G.: *Paint. Oil Chem. Rev.* **3**, 8 (1948).
4. Sikorski R. T.: *Wiad. Chemiczne.* **10**, 235—272 (1956).
5. Brzeziński J., Wirpsza Z.: *Aminoplasty*, PWT. Warszawa 1960, str. 41, 208.

51. Żywica dwucyjanodwuamidowa

Opracował J. Brzeziński



Odczynniki

Formalina techn. 36-proc. (150 ml)	167 g
Dwucyjanodwuamid	84 g
Węglan guanidyny	1,5 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	400 ml
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem	
rtęciowym	
Chłodnica zwrotna	
Termometr	0°—100°
Łaźnia wodna	

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 400 ml, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicą zwrotną i termometr, wsypuje się 84 g (1 mol) dwucyjanodwuamidu i 1,5 g węglanu guanidyny, dodaje 150 ml (2 mole) 36-proc. formaliny i ogrzewa całość do wrzenia na łaźni wodnej. Przebieg reakcji kontroluje się za pomocą określania tolerancji wodnej (p. prep. 49, uwaga 2).

Żywica dwucyjanodwuamidowo-formaldehidowa, kondensowana w podanych warunkach, szybko osiąga stadium hydrofobowości, a po upływie ok. 50—90 min wrzenia wystarcza już woda, zawarta w kondensacie, aby po ostygnięciu spowodować wytrącanie się hydrofobowej frakcji (1). Kondensację prowadzi się nadal w ciągu 30 min od momentu zmętnienia hydrofobowej żywicy przy ostygnięciu. Aby uniknąć rozwarstwienia się żywicy przy otrzymywaniu tłoczywa, należy ją stosować do nasycania napelniaczy na gorąco (najlepiej w ogrzewanym gniotowniku (2)).

U w a g i

1. Żywica dwucyjanodwuamidowa stanowi mieszaninę związków o różnym stopniu zmetylolowania i skondensowania. Po ostygnięciu rozwarstwia się na warstwę wodną i hydrofobową kruchą żywicę.

2. Wydajność żywicy wynosi w zasadzie 100% sumy użytych surowców. Jednakże w układzie pozostaje pewna ilość nie związanej formaldehydu.

Metody otrzymywania. Metody otrzymywania, własności i zastosowanie żywic i tworzyw dwucyjanodwuamidowych omawia obszernie monografia Brzezińskiego i Wirpszy ¹⁾.

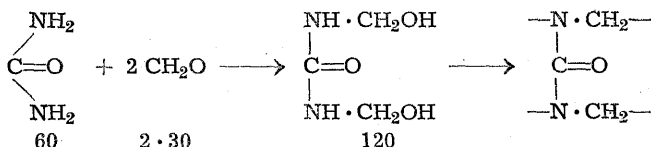
Literatura

1. Brzeziński J., Wirpsza Z.: Aminoplasty, PWT. Warszawa 1960.

52. Klej mocznikowy do drewna

Opracował J. Malczewski

A. Synteza kleju 40- i 60-procentowego



Odczynniki

Mocznik (1)	60 g
Formalina 36-proc.	166 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór ok. 2 n	
Nadtlenek wodoru (2) 3-proc.	2,4 ml
Wskaźnik uniwersalny wg Bogena wraz ze skalą kolorymetryczną (3)	

Aparatura

Zestaw do polikondensacji (p. str. 14)
Kolba kulista z dwoma szyjami 500 ml
Chłodnica zwrotna
Termometr

Do kolby kulistej z dwoma szyjami poj. 500 ml wlewa się 166 ml (2 mole) 36-proc. formaliny i zobojętnia 2 n roztworem wodorotlenku sodowego do pH 7,0, po czym dodaje się 60 g (1 mol) mocznika. Po całkowitym rozpuszczeniu mocznika sprawdza się pH roztworu, które powinno wynosić 7,0 (4). Zawartość kolby ogrzewa się na siatce azbestowej tak, aby osiągnąć wrzenie mieszaniny po 10—15 min. Od chwili osiągnięcia temp. 70° liczy się czas kondensacji wstępnej, która trwa 30 min, przy czym roztwór powinien łagodnie wrzeć. Przed zakończeniem kondensacji wstępnej sprawdza się pH roztworu, które powinno wynosić 6,4—6,2.

Po zakończeniu kondensacji wstępnej, stale utrzymując roztwór w łagodnym wrzeniu, dodaje się kroplami 2,4 ml (0,002 mola) 3-proc. nadtlenku wodoru. Po 15 min od momentu dodania nadtlenku wodoru oznacza się pH, które powinno wynosić 5,2—4,8. Po dalszych 10 min oznacza się strącalność (5). Kondensację uważa się za zakończoną, gdy strącalność osiągnie 3 w przypadku syntezy kleju 60-procentowego lub 1

dla kleju 40-procentowego. Po uzyskaniu właściwej strącalności natychmiast nastawia się roztwór za pomocą 2 n NaOH na pH 7,0—7,2.

Otrzymana żywica jest 36-proc. roztworem wodnym, który należy zagęścić pod próżnią (w przypadku kleju 40-proc. przez oddestylowanie 20 g wody, a kleju 60-procentowego 85 g wody). Destylację należy prowadzić przy takiej próżni, aby temperatura żywicy nie przekroczyła 60°.

Otrzymuje się 200 g żywicy 40-procentowej lub 135 g żywicy 60-procentowej.

Żywica ma następujące własności (6):

	40-proc.	60-proc.
pH	7,0—7,2	7,0—7,2
lepkość w temp. 20° co najmniej, cP	80	600
strącalność	3,0—1,0	poniżej 1,0
e. wł. w temp. 20°	1,18	1,26
żywołność w temp. 30° co najmniej, godz	4	3
czas utwardzania, min	—	45

Żywica o powyższych własnościach wraz z odpowiednimi środkami utwardzającymi i wypełniaczami stanowi klej do drewna. 40-proc. klej stosuje się do klejenia na gorąco, natomiast 60-procentowy może być używany na gorąco i na zimno.

B. Przygotowanie kleju i klejenie

Przygotowanie kleju polega na wymieszaniu żywicy z wypełniaczem. Najczęściej stosowanym wypełniaczem jest mąka żytnia. Mieszanie należy przeprowadzić dokładnie najlepiej przy pomocy mieszadła mechanicznego. Następnie dodaje się utwardzacza (7) i ewentualnie wodę.

Przykład 1. Klej 60-proc. do klejenia na zimno i na ciepło

żywica 60-proc.	100 g
mąka żytnia	5 g
utwardzacz (20-proc. roztwór chlorku amonowego)	10 g

Żywołność mieszanki 30 min.

Przykład 2. Klej 40-proc. do klejenia na gorąco

żywica 40-proc.	100 g
mąka żytnia	30—50 g
utwardzacz wolno działający (10-proc. roztwór chlorku amonowego z dodatkiem mocznika)	10 g
woda	0—30 g

Żywołność mieszanki 16 godz.

Przykład 3.

Żywica 40-proc.	100 g
mąka żytnia	30 g
utwardzacz (20-proc. roztwór chlorku amonowego)	10 g

Żywotność mieszanki do 2 godz.

Do klejenia należy używać drewna o wilgotności w granicach 6—12%. Przy klejeniu na zimno stosuje się temp. 20° i ciśnienie od 3 do 8 kG/cm², na gorąco natomiast temperatura wynosi 95°, ciśnienie zaś 8—20 kG/cm².

Wielkość ciśnienia zależy od twardości drewna; dla drewna twardego stosuje się ciśnienia wyższe.

Czas prasowania na gorąco przy oblogowaniu wynosi 8—10 min, przy układaniu sklejką 6—8 min. Przy klejeniu na zimno czas prasowania 2 godz. Po sklejeniu pełną wytrzymałość uzyskuje się po co najmniej 12 godz.

U w a g i

1. Przydatność mocznika do tworzyw sztucznych można sprawdzić w następujący sposób ¹:

Do kolby kulistej poj. 200 ml wlewa się 83 ml (1 mol) zubożonej do pH 7,0 36-proc. formaliny i dodaje 30 g (0,5 mola) mocznika. Po całkowitym rozpuszczeniu mocznika pH powinno wynosić 7,0 lub niewiele zmieni się (p. uwaga 4). Następnie ogrzewa się roztwór pod chłodnicą zwrotną przez 2 godz. Po 45 min ogrzewania pH wynosi 6,2—6,4. Przez cały czas ogrzewania roztwór nie powinien mętnieć. Tak zachowujący się mocznik można użyć do syntezy. Zmętnienie roztworu po dwugodzinnym ogrzewaniu i ochłodzeniu jest zjawiskiem normalnym (wykryształizowanie metylo-
loPOCHODNYCH).

2. Nadtlenuk wodoru powinien być dokładnie zanalizowany na stężenie.

3. Przyrządzanie wskaźnika uniwersalnego wg Bogaena oraz skali kolorymetrycznej opisane jest przez K. W. Flerowa i B. W. Ozimowa ².

4. W przypadku nieznacznej zmiany pH przez dodatek 2 n NaOH lub 2 n HCl należy ponownie nastawić pH roztworu na 7,0. W przypadku jednak znacznej zmiany pH (np. 6,0 lub 8,0) należy przy dodatniej próbie na mocznik (patrz uwaga 1) podejrzewać jakieś przypadkowe zanieczyszczenia i zachowując ostrożność odważyć jeszcze raz surowce.

5. Oznaczenie strącalności lub inaczej zwanej tolerancji wodnej wykonuje się w następujący sposób: do próbki odważa się 2 g żywicy, ochładza do temp. 20° i miareczkuje wodą z biurety aż do wystąpienia trwałego zmętnienia. Miareczkowanie należy prowadzić dodając wodę po mililitrze a nie kroplami. W przypadku gdy po dodaniu 15 ml wody zmętnienie nie pojawia się, określa się strącalność jako nieskończoność.

Gdy przy mniejszej ilości wody następuje zmętnienie, to strącalność obliczamy wg wzoru:

$$S = \frac{\text{ml H}_2\text{O}}{\text{g żywicy}}$$

6. Metody badania żywicy

pH określa się wskaźnikiem uniwersalnym ze skalą kolorymetryczną, lepkość oznacza się na wiskozymetrze Höpplera, strącalność jak w uwadze 5, ciężar właściwy areometrem,

żywotność w temp. 80°: na szkiełku zegarkowym odważa się 5 g żywicy na wadze technicznej i ogrzewa w termostacie w temperaturze 80—82° mieszając co 15 min. Za żywotność przyjmuje się czas, po którym żywica ulegnie żelowaniu;

.. czas utwardzania: na szkiełku zegarkowym odważa się 5 g żywicy i mieszając dodaje 0,5 ml 10% wodnego roztworu NH_4Cl . Pozostawiając próbkę w temperaturze pokojowej miesza się co 5 minut. Za czas utwardzania przyjmuje się okres w minutach od momentu dodania roztworu NH_4Cl do momentu żelowania roztworu żywicy.

7. Utwardzacze do kleju mocznikowego są produktami handlowymi. Producenci załączają przy opakowaniu tych produktów dokładny sposób ich użycia.

Literatura

1. Rabek T. I., Malczewski J.: *Przem. Chem.* **37**, 353 (1958).
2. Flerow K. W., Ozimow B. W.: *Ž. Obszcz. Chim.* **18**, 18 (1948).

53. Tłoczywo melaminowe

Opracował J. Lindeman

A. Żywica melaminowa

Odczynniki

Melamina techn. 1260 g
 Formalina 36-proc. 2250 ml
 Amoniak roztwór 25-proc.
 Wodorotlenek sodowy 1n

Aparatura

Reaktor metalowy 10 l (p. str. 16)
 Zlewka 3 l

2250 ml (30 moli, 2470 g) 36-proc. formaliny zobojętnia się w zlewce poj. 3 l 1 n roztworem wodorotlenku sodowego do pH 7,0—7,5 wobec wskaźnika uniwersalnego. Formalinę wlewa się do reaktora i dodaje 1260 g (10 moli) melaminy oraz 6 ml (0,84 mola 25-proc. ($d = 0,88$ g/ml) roztworu amoniaku. Po włączeniu oświetlenia, silnika mieszadła oraz dopływu

wody do chłodnicy zwrotnej mieszaninę w reaktorze ogrzewa się powoli do wrzenia, wprowadzając parę do płaszcza. Egzotermiczna reakcja rozpoczyna się w temp. ok. 70° (2). Od momentu rozpoczęcia się reakcji zawartość reaktora utrzymuje się w stanie wrzenia przez ok. 30 min regulując w miarę potrzeby dopływ pary lub wody. Po ukończeniu kondensacji oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem (20—30 mm Hg), ok. 2 l wody aż do otrzymania dość gęstego (o konsystencji gliceryny) syropu w ilości ok. 1600 g.

U w a g i

1. Wskaźnika nie należy dodawać do całej ilości formaliny, gdyż może to spowodować niepożądane zabarwienie tłoczywa. Ze zlewki pobiera się kilka ml próbki rurką szklaną do małej probówki, dodaje 2—3 krople wskaźnika i porównuje ze skalą barw.

2. Dopiero w tej temperaturze rozpuszcza się całkowicie melamina

B. Tłoczywo melaminowe

Odczynniki

Żywica melaminowa	1400 g
Mąka drzewna (gat. 1) lub mielona celuloza siarczynowa	455 g
Chloroacetamid	30 g
Stearynian magnezu	15 g
Pigment lub barwnik	10—20 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 1 n	

Aparatura

Ugniatarka laboratoryjna
Młynek do rozdrabniania celulozy (szarpacz)
Młynek tarczowy lub kulowy

1400 g ciekłej żywicy melaminowej miesza się przez ok. 1 godz w ugniatarce z 455 g rozdrobnionej na młynku (szarpaczu) celulozy siarczynowej. Dodając pipetą 1 n NaOH ustala się pH mieszaniny na 7—7,5 wobec wskaźnika uniwersalnego (1). Do tak zobojętnionej masy dodaje się 30 g chloroacetamidu, 15 g stearynianu magnezu i 10—20 g barwnika (stężony roztwór w odpowiednim rozpuszczalniku) lub pigmentu. Po ok. półgodzinnym mieszaniu w ugniatarce, jej zawartość przenosi się na walce laboratoryjne ogrzane do temp. 70—80°. Warstwę materiału otaczającego wałek rozcina się kilkakrotnie nożem, składa i wrzuca do szczeliny między wałcami. Czynność tę powtarza się tak długo, aż masa stanie się dostatecznie jednorodna i nabierze połysku, nie dłużej jednak niż 15—20 min. „Skórę” zdejmuje się następnie z walca, rozkłada na tacy do ostygnięcia, miele na młynku tarczowym lub kulowym (2) i odsiewa na sitach (16 oczek na cm²). Wydajność ok. 1700 g.

U w a g i

1. Próbkę mieszaniny z ugniataarki, rozciera się w parownicze i dodaje 2—3 krople wskaźnika uniwersalnego. Wskaźnikiem nie należy skraplać masy w ugniatarce, gdyż wywołuje to różowe zabarwienie tłoczywa.

2. Ugniataarkę, młynek i walce należy przed użyciem starannie oczyścić. Już nieznaczne ilości zanieczyszczeń (preparaty poprzednio przerabiane na urządzeniach) mogą wywołać plamy, szary odcień lub barwne punkciki na powierzchni wyprasek wykonanych z jasno zabarwionego lub białego tłoczywa.

L i t e r a t u r a

1. Redfarn C. A., Allcott A.: Experimental Plastics for Students, Iliffe. London 1949, str. 66.
2. Brzeziński J., Wirpsza Z.: Aminoplasty, PWT. 1960, str. 150.

54. Piankowe tworzywo mocznikowo-formaldehadowe

Opracował W. Trochimczuk

Odczynniki		Aparatura
Mocznik	30 g (1)	Kolba kulista z dwoma szyjami 250 ml
Formalina 36-proc.	83 ml	Chłodnica zwrotna
Gliceryna	2,5 g	Termometr
Kwas fosforowy 60-proc.	4,5 ml	Parownica ϕ 200 mm
Rezorcyna	0,8 g	Mała trzepaczka do ubijania piany
Ercantol BX (Nekal)	4 g	
Wodorotlenek sodowy	0,1 n	

A. Żywica piankowa

W kolbie kulistej z dwoma szyjami, poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr, umieszcza się 30 g (0,5 mola) mocznika, 2,5 g gliceryny i 83 ml (1 mol) 36-proc. formaliny, uprzednio doprowadzonej do pH 5,8—6 (2) przez dodanie odpowiedniej ilości 0,1 n roztworu wodorotlenku sodowego.

Mieszaninę ogrzewa się na łaźni powietrznej do temp. 90—95° aż do osiągnięcia strącalności 1,5 (3), co trwa ok. 3 godz, po czym należy natychmiast zobojętnić zawartość kolby 0,1 n roztworem wodorotlenku sodowego.

Otrzymany wodny roztwór żywicy ma wygląd lepkiej, żółtawej cieczy.

B. Tworzywo piankowe

Do parownicy wprowadza się 4,5 ml (0,04 mola) 60-proc. kwasu fosforowego, 0,8 g (0,0073 mola) rezorcyny, 4 g Ercantolu BX oraz 26 ml wody destylowanej i miesza się aż do rozpuszczenia składników. Otrzymaną mieszaninę ubija się na pianę małą trzepaczką do chwili aż stanie się sztywna.

Do tak przygotowanej piany wlewa się szybko otrzymaną uprzednio żywicę, dodaje natychmiast 25 ml wody i ubija przez ok. 4 min. Następnie przenosi się pianę łopatką niezwłocznie do formy (4) i utwardza w temperaturze pokojowej przez 1,5 godz. Po utwardzeniu żywicy, wyjmuje się z formy już uformowane tworzywo i suszy w temp. 40—60° przez 4 dni. W czasie utwardzania i suszenia zachodzi ok. 20-proc. zmniejszenie się objętości żywicy piankowej.

Produkt jest białą, kruchą i porowatą masą o ciężarze właściwym ok. 0,015 g/cm³ i stosowany bywa do izolacji cieplnej i akustycznej.

U w a g i

1. Patrz prep. 52, uwaga 1.
2. Pomiar pH żywicy przeprowadza się przy użyciu wskaźnika uniwersalnego wg skali kolorymetrycznej pH.
3. Oznaczenie strącalności patrz prep. 52, uwaga 5.
4. Forma może być wykonana z grubego papieru lub drewna.

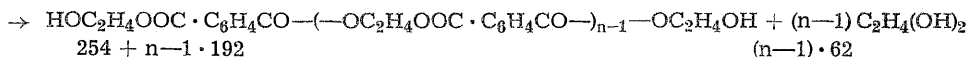
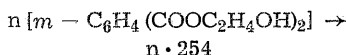
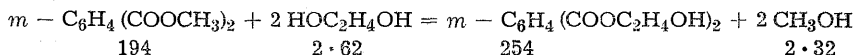
Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda opracowana została wg Pietrowa¹ i Raportów Alianckich². Ogólne wiadomości o otrzymywaniu i własnościach tworzyw piankowych podaje monografia Berlina³.

L i t e r a t u r a

1. Pietrow G. S., Kozłowa W. K.: pat. radz. 66 130.
2. CIOŚ, nr 9, 22, XXX-23, str. 1—270.
3. Berlin A. A.: 'Материалы и способы изготовления пенопластов из органических соединений фосфора'. Gosudarstvennoje Nauczno-Tiehnicheskoe Izdatielstwo Chemiczeskoj Literatury. Moskwa 1954.

55. Politereftalan etylenowy (poliester włóknotwórczy)

Opracował A. Ziabicki



Odczynniki

Tereftalan metylu	24,3 g
Glikol etylenowy	19,4 g
Tlenek ołowiaowy	0,015 g

Aparatura

Probówka ze szkła Jena $\varnothing$ 30 mm
 dług. 25 cm z końcem wyciągnię-
 tym do $\varnothing$ 10 mm i dług. 100 mm
 Chłodnica Liebiga
 Przedłużacz do destylacji próżniowej
 Odbieralnik kalibrowany 25 ml
 Łaźnia saletrowa

Do probówki wsypuje się 24,3 g (0,125 mola) (1) tereftalanu metylu oczyszczonego od kwasu (3) oraz wlewa 19,4 g (0,312 mola) świeżo przedestylowanego pod zmniejszonym ciśnieniem glikolu etylenowego wraz z zawieszonym w nim tlenkiem ołowiaowym w ilości 0,015 g. Zwężoną część probówki wygina się na palniku pod kątem 80° tak, aby stanowiła ona rurkę frakcyjną, po czym łączy się ją z chłodnicą Liebiga i odbieralnikiem. Probówkę umieszcza się w roztopionej łaźni saletrowej (2) i ogrzewa w temp. $190\text{--}195^\circ$ w ciągu 3 godz zbierając destylujący alkohol metylowy (ok. 9 ml). Po tym czasie podnosi się temperaturę łaźni do 278° i stopniowo włącza próżnię, nie dopuszczając do gwałtownego pienienia się masy. W miarę oddestylowywania pozostałego alkoholu metylowego i nadmiaru glikolu obniża się ciśnienie w aparaturze aż do uzyskania 3—6 mm Hg.

Utrzymuje się stale temperaturę łaźni 278° w ciągu 6 godzin. Zawartość probówki staje się w miarę ogrzewania coraz bardziej lepka, osiągając konsystencję gęstego miodu. Ilość glikolu oddestylowana w czasie polikondensacji powinna wynosić ok. 10 ml. Po zakończeniu reakcji probówkę wyjmuje się z łaźni i studzi w powietrzu utrzymując stale w aparaturze obniżone ciśnienie lub przepływ starannie osuszonego i odtlenionego azotu (4).

Po ostudzeniu do temperatury pokojowej probówkę rozbija się otrzymując ok. 23 g białego, kruchego polimeru (o tt. wyższej niż 250°), który w stanie stopionym wykazuje własności włóknotwórcze, nie rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych z wyjątkiem gorącego nitrobenzenu i gorących fenoli.

Lepkość istotna polimeru w mieszaninie 60% fenolu i 40% czterochloroetanu wynosi 0,4—0,5 (5).

U w a g i

1. Reakcję polikondensacji można przeprowadzić również w dwukrotnie większej skali w kociołku aparatury do przedzenia, uzyskując stop nadający się bezpośrednio do formowania włókien (p. str. 44).

2. Łaźnię saletrową uzyskuje się przez stopienie azotanu sodowego i azotynu sodowego (1 : 1).

3. Niewielkie ilości wolnego kwasu tereftalowego i wody w tereftalanie metylu, używanym do otrzymywania poliestru, uniemożliwiają otrzymanie produktów wielkocząsteczkowych. Dla oczyszczenia tereftalanu metylu poddaje się go destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (tw. 160°_{15}) z dodatkiem węglanu sodowego w ilości odpowiadającej zawartości wolnego kwasu w estrze.

4. Stopiony poliestr jest bardzo wrażliwy na działanie tlenu i wilgoci, które powodują silną depolimeryzację.

5. Oznaczanie lepkości względnej poliestru przeprowadza się w temp. 25° w wiskozymetrze Ostwalda lub Ubbelohde'a dla roztworów o stężeniu 0,5 g/100 ml w mieszaninie 60% fenolu i 40% czterochloroetanu.

Lepkość oblicza się ze wzoru

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1,4 \eta_{wl}} - 1}{c \cdot 0,7}$$

gdzie:

$[\eta]$ — lepkość bezwzględna polimeru,

$\eta_{wl} = [\eta_{wzgl}] - 1$ — lepkość właściwa roztworu polimeru,

c — stężenie roztworu, g/100 ml.

Średni ciężar cząsteczkowy poliestru oblicza się wg wzoru Frinda ¹

$$\lg \bar{M}_w = 1,1628 \lg [\eta] + 4,5305$$

gdzie $\bar{M}_w$ — wagowo-średni ciężar cząsteczkowy.

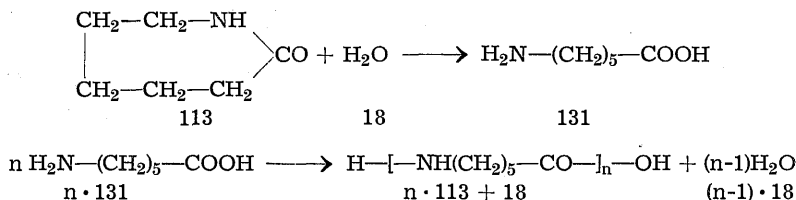
Metody otrzymywania. Kondensacja glikolu etylenowego z kwasem tereftalowym nie prowadzi do powstawania produktów wielkocząsteczkowych, ponieważ powstająca w tej reakcji woda powoduje natychmiastową hydrolizę poliestru. Dlatego reakcję polikondensacji prowadzi się na tereftalanie (β -hydroksyetylowym). Ester ten otrzymuje się najczęściej przez transestryfikację (wymianę estrową) tereftalanu metylu lub etylu glikolem etylenowym w obecności zasadowych tlenków lub soli metali, w szczególności soli magnezu, cynku i ołowiu ^{2, 3, 4}. Opatentowane są również syntezy tereftalanu β -hydroksyetylowego bezpośrednio z kwasu tereftalowego i tlenku etylenu ⁵, z chlorohydryny etylenu i soli kwasu tereftalowego ⁶ oraz z chlorku tereftalilu i glikolu etylenowego ⁷.

Literatura

1. Frind H., Schramek R.: Makromol. Chem. 17, 1 (1955).
2. Du Pont, Casassa E. F.: pat. amer. 2 518 283.
3. Du Pont, Izard E. F.: pat. amer. 2 534 028.
4. Hardy D. V. N.: J. Soc. Chem. Ind. 67, 426 (1948).
5. Farthing A. C.: pat. bryt. 623 669.
6. Drewitt J. G. N., Lincoln J.: pat. bryt. 634 609.
7. Wingfoot Corp.: pat. bryt. 627 270.

56. Poliamid 6 [poli(ϵ -kapronamid]

Opracował J. Kwapiński



Odczynniki

Aparatura

Kaprolaktam techn.	40 g	2 płuczki 250 ml
Kwas ϵ -aminokapronowy techn.	10 g	Kolba kulista z trzema szyjami 100 ml
Kwas adypinowy cz.	0,25 g	Termometr 300°
Kwas siarkowy stęż.	150 ml	Łaźnia olejowa
Dwutlenek węgla (lub azot) z butli		

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 100 ml wprowadza się 40 g (0,35 mola) kaprolaktamu, 10 g (0,08 mola) kwasu ϵ -aminokapronowego (1), 10 ml wody destylowanej i 0,25 g kwasu adypinowego (co stanowi 0,004 mola na 1 mol kaprolaktamu i kwasu aminokapronowego łącznie) jako stabilizatora długości łańcuchów polimeru (2).

Kolba reakcyjna jest wyposażona w termometr, umieszczony w korku środkowej szyjki, oraz w dwie rurki, umieszczone w korkach szyjek bocznych. Dolny koniec tej rurki, którą doprowadza się gaz obojętny, powinien sięgać tak głęboko, aby jego odległość od powierzchni cieczy wynosiła ok. 10 mm. Zakończenie drugiej rurki, której zadaniem jest odprowadzanie nadmiaru gazu obojętnego i wytworzonej w czasie reakcji pary wodnej, znajduje się bezpośrednio pod korkiem.

Butlę z gazem obojętnym łączy się z płuczką, zawierającą kwas siarkowy i służącą do osuszania gazu; płuczkę tę łączy się z wlotową rurką kolby umieszczonej w łaźni olejowej. Rurkę wylotową reaktora łączy się z płuczką napelnioną wodą, której zadaniem jest umożliwienie śledzenia przepływu gazu obojętnego i regulacji szybkości przepływu.

Zawartość kolby ogrzewa się do temp. 240—260° i utrzymuje w tej temperaturze przez 4,5 godz, przepuszczając przez cały czas powolnym strumieniem gaz obojętny (3). Następnie wylewa się stopiony polimer do parownicy (4).

Wydajność surowego produktu, który zawiera 7—10% monomeru i ok. 1% wody, wynosi 47—48 g (ok. 98% wyd. teor.).

Surowy produkt po uprzednim dokładnym sproszkowaniu można oczyścić przez ekstrakcję monomeru wrzącą wodą przez 2 godz pod

chłodnicą zwrotną. Po ekstrakcji polimer odsącza się, przemywa gorącą wodą, suszy w temp. 105° i waży.

Wydażność czystego polimeru w stosunku do sumy wyjściowych monomerów wynosi ok. 44 g (ok. 90% wyd. teor.).

Aby określić stopień polimeryzacji otrzymanego poliamidu, stosuje się pomiary lepkości jego roztworów w wiskozymetrze Ostwalda (5).

U w a g i

1. Wprowadzenie do układu reakcyjnego oprócz kaprolaktamu ok. 20% mol. monomeru w postaci kwasu ϵ -aminokapronowego ma na celu szybsze zapoczątkowanie polikondensacji, która przebiega w dwóch etapach. W miarę ubytku kwasu ϵ -aminokapronowego na skutek jego polimeryzacji nowe ilości wytwarzają się dzięki hydrolizie kaprolaktamu.

2. Rola stabilizatora długości łańcuchów, którym zazwyczaj jest jakiś kwas jedno- lub dwukarboksylowy, polega na zwiększeniu w układzie reakcyjnym ilości funkcyjnych grup kwasowych w stosunku do grup aminowych, co prowadzi do powstania pewnej ilości makrocząsteczek, zakończonych z jednej strony grupą karboksylową, a z drugiej grupą niereaktywną, względnie makrocząsteczek obustronnie zakończonych grupami kwasowymi. Stężeniem stabilizatora można więc regulować ilość wytworzonych makrocząsteczek, a więc tym samym i ich długość. W procesach przemysłowych, prowadzonych w autoklawach, jako stabilizator stosuje się zwykle kwas octowy. Przy prowadzeniu polikondensacji w skali laboratoryjnej dogodniej jest stosować do tego celu kwas adypinowy, który jako mniej lotny nie opuszcza w podwyższonej temperaturze środowiska reakcyjnego, a więc pozostaje w stałym stężeniu, co daje większą gwarancję małego rozrzutu wielkości makrocząsteczek.

3. Przepuszczanie gazu obojętnego przez reaktor w czasie polikondensacji ma na celu wytworzenie atmosfery beztlenowej, gdyż obecność tlenu hamuje polireakcję oraz powoduje ściemnienie polimeru na skutek częściowego jego utlenienia. Ponadto strumień przepuszczanego gazu ułatwia wyprowadzenie z układu wytwarzanej w toku polireakcji pary wodnej, której obecność hamowałaby reakcję.

4. Całkowite wylanie szybko krzepnącego polimeru jest dość trudne i musi być dokonywane szybko. Dobrze jest stosować do usuwania polimeru z kolby laboratoryjną łyżeczkę metalową lub bagietkę szklaną. Niedokładne usunięcie polimeru z kolby powoduje zazwyczaj jej pęknięcie.

5. Badania lepkości polimeru przeprowadza się w wiskozymetrze Ostwalda, stosując uproszczony wzór na obliczenie stopnia polimeryzacji wg Staudingera:

$$\bar{P} = \frac{\frac{T}{t} - 1}{c} \cdot K$$

gdzie:

T — czas przepływu roztworu, sek,

t — czas przepływu rozpuszczalnika, sek,

c — stężenie, g/100 ml rozpuszczalnika,

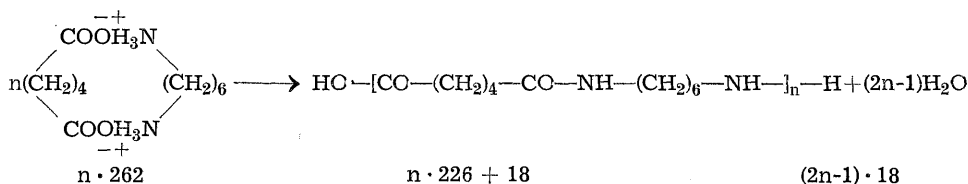
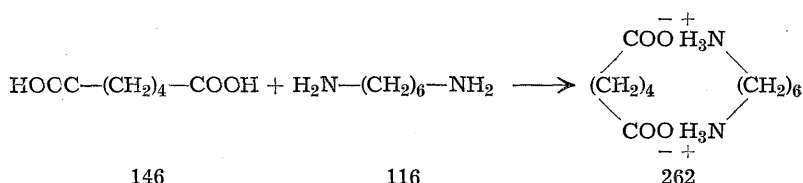
K — stała, wynosząca $23,9 \cdot 10^4$ dla roztworów w 40-proc. kwasie siarkowym.

Literatura

1. Hopff H., Müller A., Wenger F.: Die Polyamide, Springer Verlag. Berlin 1954.

57. Poliamid 66 [poli(sześciometyleno-adypinoamid)]

Opracował J. Kwapiński



Odczynniki

Kwas adypinowy techn.	43,8 g
Sześciometylenodwuamina techn.	34,8 g
Alkohol etylowy	500 ml
Kwas adypinowy cz.	1,5 g
Kwas siarkowy stęż.	150 ml
Dwutlenek węgla (lub azot) z butli	

Aparatura

3 zlewki: 1000 ml, 500 ml, 250 ml
Mieszadło mechaniczne
Lejek z dnem porowatym
Kolba kulista z trzema szyjami 100 ml
Termometr 300°
Łaźnia olejowa
2 płuczki 250 ml

A. Adypinian sześciometylenodwuaminy („heksasól”)

43,8 g (0,3 mola) kwasu adypinowego (1) rozpuszcza się w 340 ml alkoholu etylowego i sączy przez lejek z dnem porowatym. Jednocześnie rozpuszcza się 34,8 g (0,3 mola) sześciometylenodwuaminy w mieszaninie 90 ml alkoholu etylowego i 33 ml wody destylowanej. Otrzymany roztwór sączy się i dodaje stopniowo w ciągu 15 min do roztworu kwasu przy silnym mieszaniu, które następnie kontynuuje się przez 2 godz. Powstały

osad dekantuje się, sący i przemywa dwukrotnie alkoholem etylowym i suszy na powietrzu.

Otrzymuje się ok. 71 g (ok. 90% wyd. teor.) bezbarwnego, krystalicznego produktu o *tt.* 183°.

B. Poliamid 66

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 100 ml wprowadza się 66 g (0,25 mola) adypinianu sześciometylenodwuaminy, 10 ml wody destylowanej i 1,5 g (0,01 mola) kwasu adypinowego, jako stabilizatora długości łańcuchów polimeru (2).

Aparatura do przeprowadzania polikondensacji jest identyczna do opisanej przy otrzymywaniu poliamidu 6.

Po usunięciu z kolby powietrza za pomocą strumienia gazu obojętnego, ogrzewa się jej zawartość do temp. 250—270°, nie przerywając przepuszczania gazu obojętnego (3). W tej temperaturze utrzymuje się układ reakcyjny przez 4 godz. Po ukończeniu polikondensacji stopiony polimer wylewa się do parownicy (4).

Wydajność ok. 53 g (80% wyd. teor.).

W celu określenia stopnia polimeryzacji otrzymanego poliamidu przeprowadza się pomiary lepkości jego roztworu w wiskozymetrze Ostwalda (5).

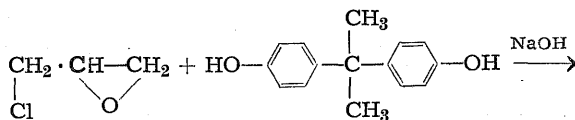
U w a g i

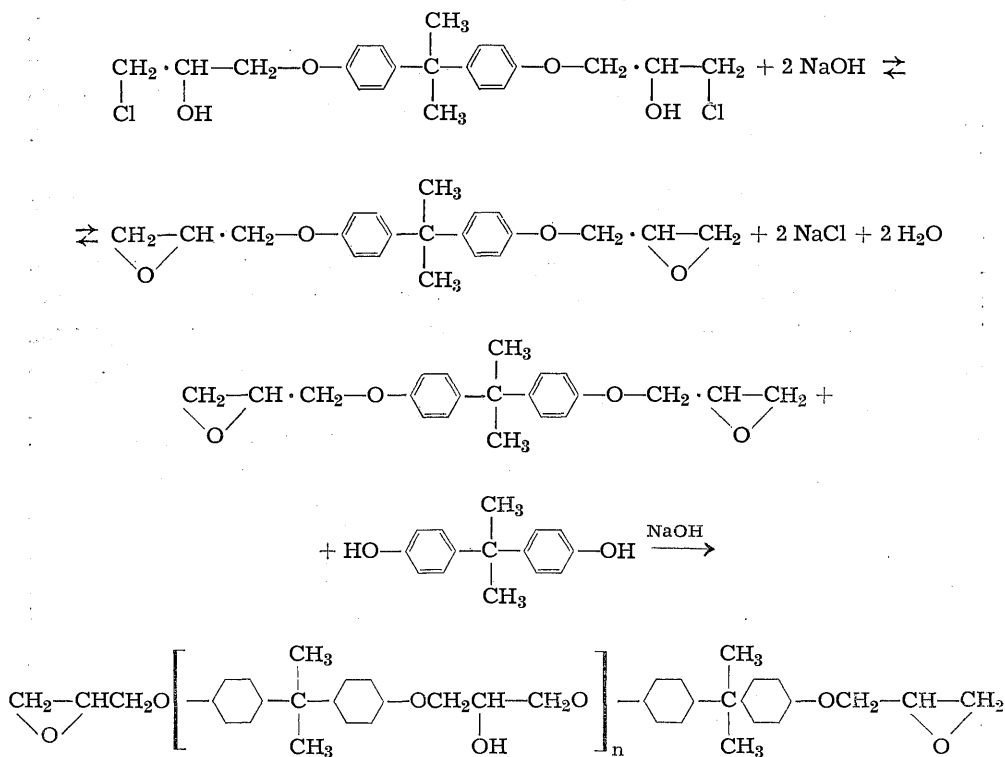
1. Kondensacja kwasu adypinowego z sześciometylenodwuaminą przed przystąpieniem do polikondensacji ma na celu otrzymanie półproduktu w warunkach zapewniających połączenie komponentów w ściśle cząsteczkowych proporcjach. Polikondensacja prowadzona bezpośrednio z wyjściowych monomerów nie dawałaby tych możliwości wobec konieczności stosowania nadmiaru kwasu adypinowego, jako stabilizatora długości makrocząsteczek.

2, 3, 4, 5. Patrz uwagi w prep. 56.

58. Epoksydowa żywica lana

Opracował Z. Brojer





A. Synteza żywicy podstawowej

Odczynniki

Epichlorohydryna	120,2 g
2,2-bis[<i>p</i> -hydroksyfenylo]-propan (dian)	114 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 30-proc.	107 g
Toluen	300 g
Kwas octowy 20-proc.	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami szlif. 1 l
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym
Wkraplacz 150 ml
Chłodnica zwrotna
Rozdzielacz 1 l
Łaźnia wodna
Łaźnia olejowa
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz wprowadza się 114 g (0,5 mola) 2,2-bis(*p*-hydroksyfenylo)-propanu (dianu) oraz 120,2 g (1,3 mola) epichlorohydryny (1,2). Kolbę umieszcza się na

łaźni wodnej i po uruchomieniu mieszadła ogrzewa reagenty do temp. 70° . Po rozpuszczeniu dianu rozpoczyna się wkraplanie 30-proc. wodorotlenku sodowego. Pierwszą część — 100 ml wodorotlenku sodu wkrapla się w ciągu 2,5 godz. W tym okresie reakcja ma przebieg egzotermiczny. Dla utrzymania właściwej temperatury kondensacji $75^{\circ} \pm 2$ kolbę chłodzi się zimną wodą w łaźni. Po wkropleniu pierwszej porcji wodorotlenku sodowego oddestylowuje się nieprzereagowaną epichlorohydrynę pod zmniejszonym ciśnieniem. W tym celu chłodnicę zwrotną zamienia się na kapilarę, mieszadło zamienia się na nasadkę z chłodnicą Liebiga, którą łączy się z układem próżniowym. Oddestylowuje heteroazeotrop epichlorohydryna-woda w temp. $50-60^{\circ}_{80-120}$ (temperatura cieczy w kolbie). Gdy zaczyna destylować klarowna, jednofazowa ciecz odbiera się jeszcze ok. 30 ml destylatu, po czym destylację przerywa się. Następnie ponownie przemontowuje się zestaw, zamieniając nasadkę z chłodnicą na mieszadło, kapilarę na chłodnicę zwrotną. Zawartość kolby reakcyjnej podgrzewa się do temp. 75° , dodaje 50 ml wody i drugą porcję 34 g 30-proc. wodorotlenku sodowego (0,25 mola). Ług wprowadza się od razu w całości, następnie miesza się reagenty jeszcze przez 2 godz w temp. $75 \pm 2^{\circ}$ w celu zakończenia kondensacji. Poreakcyjną mieszaninę zobojętnia się 20-proc. kwasem octowym do pH 6—7, a następnie, nie przerywając mieszania, wlewa się przez chłodnicę zwrotną 300 g toluenu. Żywicę ekstrahuje się toluenem w temp. $60-70^{\circ}$ w ciągu 20 min i pozostawia mieszaninę do odstania w temp. $60-70^{\circ}$.

Roztwór toluenowy żywicy tworzy warstwę górną, którą zlewa się znad ługów poreakcyjnych do rozdzielacza poj. 1 l. W rozdzielaczu odmywa się roztwór żywicy od zanieczyszczeń soli przez kilkakrotne skłócanie z wodą. Do jednego przemycia używa się 200 ml wody o temp. 70° . Po dokładnym skłóceniu pozostawia się mieszaninę do rozwarstwienia na 15—30 min w temp. $60-70^{\circ}$, po czym oddziela się fazę dolną. Operację przemycania powtarza się, aż do zaniku jonów chlorkowych. Przemity roztwór żywicy przenosi się ponownie do kolby kulistej z trzema szyjami aparatury przemontowanej powtórnie na zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Łaźnię wodną zamienia się na łaźnię olejową. Toluenu oddestylowuje się z żywicy początkowo pod ciśnieniem normalnym, stopniowo zwiększając temperaturę do 120° . Resztki toluenu i wody usuwa się z żywicy pod ciśnieniem zmniejszonym (w temp. $130-135^{\circ}_{20-30}$).

Otrzymuje się 150 g żywicy.

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej żywica jest bardzo lepka cieczą o zabarwieniu od żółtego do ciemnobrunatnego. Zawartość grup epoksydowych z żywicy wynosi ok. 0,4 g — równ./100 g (3).

B. Utwardzanie żywicy za pomocą bezwodnika ftalowego (4)

100 g żywicy ogrzewa się w zlewce poj. 200 ml, umieszczonej na łaźni olejowej do temp. 120° . Do rozgrzanej żywicy wsypuje się 50 g drobno sproszkowanego bezwodnika ftalowego. Zawartość zlewki miesza się termometrem bagietkowym w temp. 120° aż do całkowitego rozpuszczenia utwardzacza. Gotowa kompozycja jest klarowną ruchliwą cieczą (o lepkości kilkunastu cP). Pozostawia się ją w łaźni na 5—10 min do odpowietrzenia (5). Ciekłą, gorącą kompozycję wlewa się do otwartej metalowej foremki (6), którą następnie umieszcza się w suszarce z termoregulacją. Utwardzanie w temp. 120° prowadzi się w ciągu 24 godz.

U w a g i

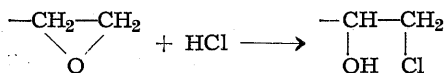
1. Lane żywice epoksydowe są w najprostszym przypadku mieszaninami dwu składników: żywicy podstawowej i utwardzacza. Ciekłą kompozycję odlewa się w formach i utwardza w normalnej lub podwyższonej temperaturze w zależności od typu utwardzacza. W formie można umieścić przedmioty (materiały) przeznaczone do zalania, np. elementy układów elektrycznych. Utwardzanie nie wymaga stosowania ciśnienia.

W procesie tym nie wydzielają się żadne niskocząsteczkowe produkty uboczne. Skurcz w czasie utwardzania jest bardzo niewielki i nie przekracza 2%. Gotowy odlew oddaje bardzo dokładnie kształt i wymiary formy. Utwardzane tworzywo odznacza się dużą wytrzymałością mechaniczną, dużą odpornością na działanie czynników atmosferycznych, wody, rozpuszczalników, i chemikalii oraz bardzo dobrymi własnościami dielektrycznymi. Lane żywice epoksydowe znajdują szerokie zastosowanie w technice jako materiał elektroizolacyjny oraz jako tworzywo konstrukcyjne i antykorozyjne. Własności żywic lanych modyfikować można przez dodawanie (do ciekłej kompozycji) napelniaczy, plastifikatorów, rozcieńczalników itp.

2. Podstawowe żywice epoksydowe otrzymuje się przez polikondensację (poliaddycję) epichlorohydryny z dianem. Można stosować również inne dwuwodorotlenowe fenole lub alkohole. Są to liniowe polietera posiadające wewnątrz łańcucha drugorzędowe grupy alkoholowe, a na końcach grupy epoksydowe. W zależności od stosunku molowego epichlorohydryny do dianu otrzymuje się żywice o różnym średnim ciężarze cząsteczkowym w granicach 350—3000 i konsystencji od lepkiej cieczy do ciał stałych o temp. mięknięcia powyżej 100° . (Na ciężar cząsteczkowy żywicy wpływają w mniejszym stopniu również inne parametry jak temperatura i czas kondensacji). W podanym przepisie stosunek molowy epichlorohydryna/dian wynosi 2,6:1. Przy takim nadmiarze epichloro-

hydryny konieczne jest ostrożne dawkowanie ługu dla uniknięcia ubocznych reakcji (hydrolityczny rozkład epichlorohydryny).

3. Podstawą oznaczania zawartości grup epoksydowych w żywicy jest reakcja przyłączania chlorowodoru do wiązania epoksydowego.



Reakcja przebiega ilościowo w środowisku bezwodnym w podwyższonej temperaturze. W najczęściej stosowanej metodzie żywicę ogrzewa się z nadmiarem chlorowodoru pirydyny (0,2 n roztwór w pirydynie). Nadmiar chlorowodoru odmiareczkuje się za pomocą 0,2 n NaOH¹.

4. Bezwodnik ftalowy należy do grupy utwardzaczy żywic epoksydowych, działających w podwyższonych temperaturach. Utwardzanie przebiega w temperaturze wyższej niż 100°. Reakcja sieciowania polega na rozerwaniu pierścieni bezwodnikowych oraz epoksydowych i utworzeniu wiązań poliesterowych (poliaddycja). Szczegółowy mechanizm tej reakcji jest jeszcze przedmiotem dyskusji. W utworzonej strukturze sieciowej obok wiązań estrowych występują również wiązania eterowe, co tłumaczy się przebiegającymi równolegle reakcjami poliaddycji pomiędzy grupami wodorotlenowymi i epoksydowymi żywicy.

5. Gorąca kompozycja żywicy z utwardzaczem zachowuje przez pewien okres czasu stan cieczy o małej lepkości. W tym okresie zwanym żywotnością (pot life) muszą być wykonane operacje przetwórcze (odlewanie, impregnacje itp.). Po przekroczeniu „żywotności” lepkość kompozycji szybko wzrasta, w końcu następuje zżelowanie żywicy. Żywotność maleje ze wzrostem temperatury. W temp. 120° dla podanej kompozycji wynosi on ok. 2 godz.

6. Jeżeli odlew po utwardzeniu ma być wyjęty z formy, ścianki formy stykające się z żywicą należy powlec uprzednio cienką warstwą substancji rozdzielającej. Najlepiej do tego celu nadaje się smar silikonowy.

Metody otrzymywania. Ogólne metody syntezy podstawowych żywic epoksydowych z dianu i epichlorohydryny oparte są na patentach szwajcarskich (CIBA) i amerykańskich (Shell). Opisana powyżej metoda kondensacji i wyodrębniania żywicy opracowana została przez autora przepisu (praca nieopublikowana). Przebieg utwardzania żywic lanych za pomocą bezwodnika ftalowego podają Fisch i Hoffmann². Całokształtowi zagadnień teoretycznych i technologicznych związanych z syntezą, przetwórstwem i stosowaniem żywic epoksydowych poświęcone są cztery obszernie monografie^{3, 4, 5, 6}, które zawierają ponadto wyczerpujące zestawienia pozycji bibliograficznych.

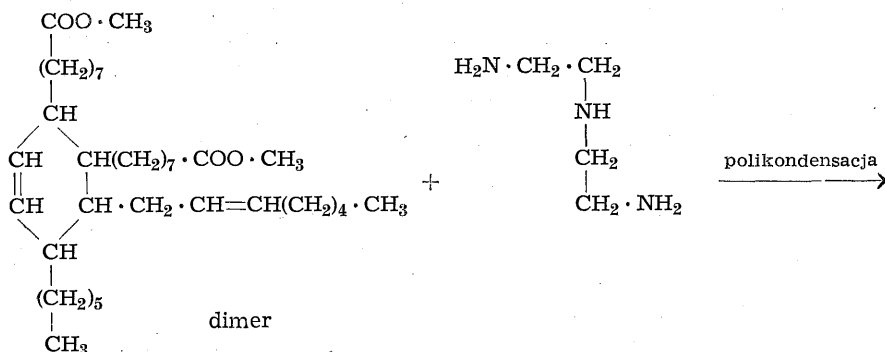
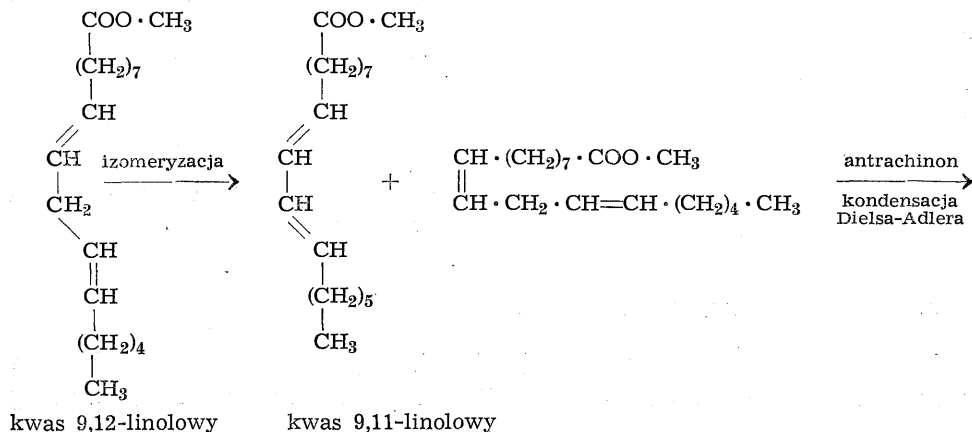
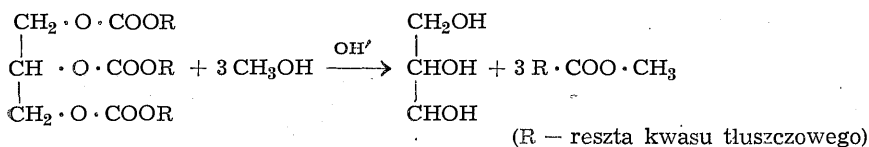
Literatura

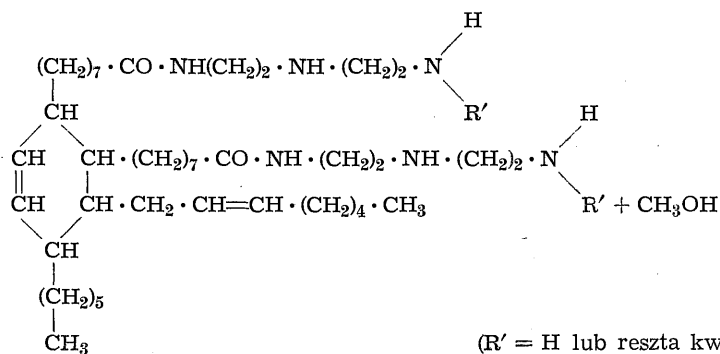
1. Wegler R.: Angew. Chem. 67, 585 (1955).
2. Fisch W., Hoffmann W.: Polymer Sci. 12, 497 (1954).
3. Schrader J.: Les resines epoxy, Dunod. Paris 1957.
4. Lee H., Neville K.: Epoxy resins, Mc Graw-Hill Book Company Inc. New York 1957.
5. Paquin A. M.: Epoxydverbindungen und Epoxydharze, Springer Verlag. Berlin 1958.
6. Skeist I.: Epoxy resins, Reinhold Publishing Corp., New York 1958.

59. Lakier epoksydowy utwardzany poliamidem

Opracował Z. Brojer

A. Utwardzacz poliamidowy





poliamid

(R' = H lub reszta kwasu linolowego)

Odczynniki

Olej lniany (1)	670 g
Wodorotlenek sodowy cz.	7 g
Alkohol metylowy bezw.	135 ml
Kwas solny rozc.	
Antrachinon	0,12 g
Dwuetylenotrójamina	70,5 g
Żel krzemionkowy	
Dwutlenek węgla z butli	

Aparatura

3 kolby kuliste z trzema szyjami
szlif 0,5 l; 1 l; 2 l
Chłodnica zwrotna
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem
rtęciowym
3 termometry 100°, 250°, 350°
2 wkraplacze 200 ml, 100 ml
Łaźnia wodna
Łaźnia stopowa lub piaskowa
Rozdzielacz 1,5 l
Zestaw z pompą olejową do destylacji
próżniowej (3—5 mm Hg)

a. Alkoholiza metanolem

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 2 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło, termometr do 100° i wkraplacz, wprowadza się 670 g oleju lnianego (1, 2). Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej i ogrzewa do temp. 80°, po czym stale mieszając wkrapla się roztwór 7 g wodorotlenku sodowego w 135 ml bezw. alkoholu metylowego. Wkraplanie alkoholowego roztworu wodorotlenku sodu trwa ok. 30 min. Następnie mieszaninę ogrzewa się jeszcze w ciągu 30 min do temp. 70—75°, po czym przelewa się ją do rozdzielacza i po odstaniu oddziela dolną warstwę glicerynową. Górną warstwę zawierającą estry metylowe kwasów tłuszczowych zubożętnia się w rozdzielaczu rozc. kwasem solnym i przeemywa przez kilkakrotne wytrząsanie z wodą o temp. 70—80°, aż do zaniku chlorków wobec azotanu srebra. Po dokładnym oddzieleniu fazy wodnej monoestry suszy się żelem krzemionkowym i sączy na lejkę sitowym. Otrzymany produkt jest cieczą o zabarwieniu żółtoceglastym.

Wydajność metanolizy 75—80% wyd. teor. w przeliczeniu na olej lniany.

b. Termopolimeryzacja

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 1 l zaopatrzonej w termometr do 350°, rurkę doprowadzającą dwutlenek węgla z butli i krótką chłodnicę powietrzną, wprowadza się 400 g estrów metylowych (3) oraz 0,12 g antrachinonu. Przez ciecz przepuszcza się dwutlenek węgla z butli w celu usunięcia powietrza z kolby. Kolbę ustawia się na łaźni stopowej (lub piaskowej) i ogrzewa do temp. 300°. Termopolimeryzację prowadzi się przez 16 godz w temp. 300° i przy wolnym przepływie dwutlenku węgla. Straty spowodowane nieznaczną pirolizą estrów wynoszą ok. 5%. Z zagęszczonych estrów metylowych usuwa się nie spolimeryzowane monoestry przez oddestylowanie ich pod zmniejszonym ciśnieniem (4). W tym celu rurkę doprowadzającą dwutlenek węgla zamienia się na kapilarę, kolbę podłącza się przez nasadkę z chłodnicą powietrzną i z termometrem do układu próżniowego (odbieralnik, manometr, pompa olejowa). Destylację prowadzi się w atmosferze dwutlenku węgla (doprowadzenie CO₂ do kapilary), aż do uzyskania temp. par ok. 220° przy ciśnieniu 4—5 mm Hg.

Pozostałość po destylacji stanowi mieszanina dimerów i trimerów estrów metylowych kwasów tłuszczowych (przeważnie linolowego i lino-lenowego).

Otrzymuje się 200 g spolimeryzowanych estrów (50% wyd. teor. w stosunku do użytych monoestrów).

c. Polikondensacja

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, wkraplacz i termometr, rurkę doprowadzającą dwutlenek węgla oraz krótką zwrotną chłodnicę powietrzną połączoną przez poziomą chłodnicę Liebiga z układem próżniowym (2 odbieralniki, manometr, pompa olejowa), wprowadza się 200 g spolimeryzowanych estrów metylowych (5). Kolbę podgrzewa się na łaźni stopowej do temp. 140° w ciągu 30 min przepuszczając przez kolbę dwutlenek węgla w celu usunięcia powietrza, po czym w ciągu 90 min wkrapla się 70,5 g (0,68 mola) dwuetylenotrójaminy przy stałym mieszanii, przepływie dwutlenku węgla i temp. 140°. Następnie w ciągu 45 min podnosi się temperaturę w kolbie do 200° i utrzymuje ją przez 2 godz. W tym okresie oddestylowuje się tworzący się w procesie aminolizy — metanol.

Po zakończeniu kondensacji usuwa się z zestawu powietrzną chłodnicę zwrotną, nasadkę z mieszadłem zamienia się na korek szklany, rurkę

doprowadzającą dwutlenek węgla zamienia się na kapilarę i oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem nie przereagowaną dwuetylenotrój-aminę. Destylację prowadzi się w atmosferze dwutlenku węgla (doprowadzenie gazu przez kapilarę), w temp. 200°₁₀. Czas destylacji wynosi 10—30 min.

Otrzymuje się (jako pozostałość w kolbie) ok. 230 g poliamidu.

Jest to brunatna żywica o konsystencji stałej, temperaturze mięknięcia 41—45° (metoda „kula i pierścień”) oraz liczbie aminowej 155—180 (6).

B. Lakier epoksydowy

Odczynniki

Żywica epoksydowa o temperaturze mięknięcia 62—74° (p. prep. 61A)	105 g
Poliamid	70 g
Alkohol butylowy	90 g
Cykloheksanon	65 g
Cykloheksanol	25 g
Toluen	65 g
Ksylen	155 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 0,5 l
Mieszadło mechaniczne
Chłodnica zwrotna
Termometr do 150°
Kubek Forda nr 4
Łaźnia wodna

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 0,5 l zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, rozpuszcza się 105 g rozdrobnionej żywicy epoksydowej w 195 g mieszaniny ($\frac{1}{3}$ cykloheksanonu, $\frac{1}{3}$ toluenu, $\frac{1}{3}$ ksylenu) przy mieszaniu w temp. ok. 70° na łaźni wodnej.

Otrzymuje się 300 g 35-proc. klarownego roztworu żywicy. W podobny sposób sporządza się roztwór poliamidu rozpuszczając 70 g poliamidu w 130 g mieszaniny (0,5 alkoholu butylowego i 0,5 ksylenu). Otrzymuje się 200 g 35-proc. roztworu poliamidu. Lakier sporządza się przez zmieszanie na zimno obu roztworów. W otrzymanej kompozycji stosunek żywicy do utwardzacza wynosi 60 : 40 (wag.).

Lakier ma żywotność 2—3 dni. Po tym czasie lepkość jego szybko wzrasta, w końcu następuje żelowanie. Oddzielnie roztwory żywicy i utwardzacza mogą być przechowywane przez kilka miesięcy (w szczelnie zamkniętych naczyniach). Lakier najlepiej używać w 12—24 godz po zmieszaniu obu składników. Do malowania pędzlem lakier rozcieńcza się do lepkości 40 sek (pomiar kubkiem Forda nr 4) za pomocą mieszaniny $\frac{1}{3}$ alkoholu butylowego, $\frac{1}{3}$ ksylenu, $\frac{1}{3}$ cykloheksanolu. Lakier nanosi się cienką warstwą na oczyszczone mechanicznie i odtłuszczone podłoże. Utwardzanie powłoki zachodzi już w temperaturze pokojowej (7). Przy temperaturze ok. 20° po upływie 1 godz powłoka wysycha na „pyłosuchość”, po 4—5 godz przestaje się lepić. Całkowite utwardzenie powłoki następuje dopiero po ok. 7 dniach (7). Proces można przyspieszyć przez

dotwardzanie w podwyższonych temperaturach. Stosować można alternatywnie następujące warunki dotwardzania:

Temperatura, °C	Czas utwardzania
50°	5 godz
120°	30 min
150°	15 min

U w a g i

1. Należy używać oleju lnianego rafinowanego (odbiałzonego).
 2. Poliamidy stosowane jako utwardzacze do żywic epoksydowych są produktami polikondensacji dimerów (i trimerów) kwasów tłuszczowych olejów schnących z alifatycznymi poliaminami. W opisanej syntezie poliamidu lakierniczego surowcami są kwasy tłuszczowe oleju lnianego i dwuetylenotrójamina. W podanych schematach trójetapowej syntezy poliamidu operuje się uproszczonymi modelami. W rzeczywistości przebieg reakcji jest znacznie bardziej złożony. Używanie estrów metylowych zamiast czystych kwasów jest dogodniejsze zarówno w skali laboratoryjnej, jak i w produkcji.

3. Jaśniejszy produkt otrzymuje się przy użyciu destylowanych monoestrów metylowych. Destylację prowadzi się pod próżnią doprowadzając przez kapilarę gaz obojętny. Zbiera się frakcję wrzącą w granicach 200 — 220°₄₋₅

4. Są to przede wszystkim estry nasyconych kwasów tłuszczowych oraz kwasu oleinowego.

5. Lakier epoksydowy tego typu składa się z żywicy epoksydowej, utwardzacza poliamidowego oraz mieszaniny rozpuszczalników. Ponieważ poliamid reaguje z żywicą w temperaturze pokojowej, roztwory żywicy i utwardzacza przechowuje się oddzielnie i miesza przed użyciem. Spośród innych typów lakierów epoksydowych opisany lakier epoksydowo-poliamidowy wyróżnia się wyjątkowo dużą elastycznością powłoki, dzięki czemu może być stosowany do powlekania skóry, gumy, folii metalowych. Przede wszystkim jednak stosuje się do pokrywania metali, jako lakier antykorozyjny i elektroizolacyjny.

6. Oznaczanie liczby aminowej (LA). Odważkę 0,5—2,0 g żywicy (w zależności od spodziewanej liczby aminowej) rozpuszcza się w 25 ml alkoholu izopropylowego i miareczkuje 0,2 n kwasem solnym wobec zieleni bromokrezolowej. Wynik przelicza się na równoważną ilość mg wodorotlenku potasowego przypadającą na 1 g poliamidu ¹:

$$LA = \frac{2,805 \cdot v}{a}$$

gdzie:

v — objętość ściśle 0,2 n kwasu solnego, zużytego do miareczkowania, ml,
a — odważka żywicy, g.

7. Usieciowanie następuje w wyniku reakcji poliaddycji pomiędzy grupami epoksydowymi żywicy i grupami aminowymi utwardzacza. Wbudowane w strukturę sieciową długie łańcuchy alifatyczne (reszty kwasów nienasyconych) nadają powłoce dużą elastyczność

Metody otrzymywania. Podana wyżej metoda syntezy utwardzacza poliamidowego opisana została przez S. Penczka². W skali przemysłowej produkuje się kilka typów utwardzaczy opartych na etylenodwuaminie i jej homologach: dwuetylenotrójaminie, trójetylenocząteroaminie itd. W zależności od rodzaju użytej aminy oraz jej stosunku molowego do dimerów kwasów tłuszczowych, otrzymuje się poliamidy o różnym ciężarze cząsteczkowym i różnej liczbie aminowej. Oprócz lakierów stosowane są również do klejów, laminatów i lanych żywic epoksydowych^{3,4,5}. Typy własności i zastosowania lakierów epoksydowo-poliamidowych opisane są w publikacjach prospektowych⁶ oraz monografiach żywic epoksydowych.

Literatura

1. Anderson R. H., Wheeler D. H.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 760 (1948).
2. Penczek S.: Przemysł Chem., **37**, 365 (1958).
3. Bruin P.: Kunststoffe, **45**, 335 (1955).
4. Cowan I. C., Lewis A. J.: Oil and Soap, **21**, 101 (1944).
5. „Versamid” — General Mills Inc. — publikacje prospektów.
6. „Araldit Lackharze” — CIBA — publikacje prospektów.

60. Lakier epoksydowy piecowy

Opracował Z. Brojer

A. Synteza żywicy podstawowej (1, 2)

Odczynniki

Dian (patrz prep. 5)	570,0 g
Epichlorohydryna	278,0 g
Wodorotlenek sodowy 10-proc.	1625,0 g
Aceton	3400 g

Aparatura

Mieszalnik typu Wernera-Pfleiderera
kwasoodporny z płaszczem 3 l
Wkraplacz 500 ml
Chłodnica zwrotna
Termometr do 150°C
Kolba kulista
Zestaw do destylacji
Lejek sitowy

(Stosunek molowy dian (α -epichlorohydryna) wodorotlenek sodowy == 1 : 1,2 : 1,6)

Kondensację prowadzi się w mieszalniku typu Wernera-Pfleiderera (3) wyposażonym w płaszcz do ogrzewania parą i chłodzenia wodą oraz gilzę na termometr. W pokrywie mieszalnika umieszcza się wkraplacz i chłodnicę zwrotną. Do mieszalnika wprowadza się 570 g (2,5 mola) dianu oraz 278,0 g (3 mole) α -epichlorohydryny. Po uruchomieniu mieszadła substraty ogrzewa się do temp. 40°, po czym rozpoczyna wkraplanie 10-proc. roz-

tworu wodorotlenku sodowego. Całą ilość — 1625 g (4 mole) 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego wprowadza się w ciągu 80 min zwiększając temperaturę stopniowo od 40 do 80° (reakcja przebiega egzotermicznie). Następnie temperaturę podnosi się do 95° i prowadzi dalszą kondensację w tej temperaturze w ciągu 2 godz. Żywica zaczyna się wytrącać po 30—40 min kondensacji. Początkowo jest ona płynna, pod koniec reakcji staje się gęsta, ciastowata. Po zakończeniu kondensacji odciąga się górną, wodną warstwę ługów poreakcyjnych. Surową żywicę przemywa się w mieszalniku porcjami wrzącej wody po 2 l. Do pierwszych porcji wody dodaje się kilka ml kwasu octowego w celu zubożenia nadmiaru wodorotlenku sodowego. Przemywanie powtarza się aż do zaniku chlorków. Z ochłodzonego mieszalnika wybiera się stałą żywicę, kruszy i rozpuszcza porcjami w 3400 g acetonu, ogrzewając mieszaninę w kolbie kulistej pod chłodnicą zwrotną do słabego wrzenia. Gorący, ok. 15-proc. roztwór żywicy ochładza się do temp. ok. 30° i sączy przez lejek sitowy. Z przesączonego roztworu oddestylowuje się większą część acetonu na łaźni wodnej. Zateżony roztwór wylewa się cienką warstwą na tacę metalową i usuwa resztki rozpuszczalnika przez suszenie pod zmniejszonym ciśnieniem (temp. 120°₂₀).

Otrzymuje się około 600 g żywicy. Produkt jest stałą, kruchą żywicą o wyglądzie zbliżonym do bursztynu. Temperatura mięknięcia 92—100° (oznaczona metodą pierścień, kula). Zawartość grup epoksydowych 0,10—0,12 g — równ./100 g żywicy.

B. Lakier epoksydowy (I)

Odczynniki

Aparatura

Żywica epoksydowa	150 g	Kolba kulista z trzema szyjami	0,5 l
Alkohol dwuacetonowy	103 g	Mieszadło mechaniczne	
Cykloheksanon	15 g	Chłodnica zwrotna	
Kwas adypinowy	0,4 g	Termometr	
Żywica melaminowa (50-proc. roztwór w alkoholu butylowym) (p. prep. 49)		Łaźnia olejowa	
	28,0 g	Wirówka	
Alkohol izopropylowy	68,0 g	Kubek Forda nr 4	
Dwucyjanodwuamid	11,0 g		
Toluen			
Octan amylu			
Octan etylu cz.			
Alkohol butylowy cz.			

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 0,5 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr rozpuszcza się 100 g żywicy epoksydowej (otrzymanej wg wyżej podanego przepisu) w 53 g alkoholu dwuacetonowego i 15 g cykloheksanonu mieszając składniki w temp. ok. 100°. Do roztworu żywicy dodaje się 0,4 g kwasu addypinowego, 28 g

żywicy melaminowej, 68 g izopropanolu i 11 g dwucyjanodwuamidu. Mieszanie tę ogrzewa się w temp. 80—100° do całkowitego rozpuszczenia się wszystkich składników. Następnie dodaje się roztwór 50 g żywicy epoksydowej w 50 g alkoholu dwuacetonowego i miesza przez ok. 20 min w temp. 80°. Otrzymany lakier rozcieńcza się do lepkości 20 sek wg kubka Forda nr 4 za pomocą mieszaniny rozpuszczalników o składzie (w % wag.).

Toluen	50
Octan amylu	30
Octan etylu	15
Alkohol butylowy	5

Gotowy lakier sączy się na laboratoryjnej prasie filtracyjnej lub odwirowuje.

C. Utwardzanie powłoki lakierniczej

Przykład. Płytki z białej blachy używanej do wyrobu puszek konserwowych odtłuszcza się przez przecieranie papką sporządzoną z sody i wody; przepłukuje kilkakrotnie wodą, a w końcu czystym acetonem i suszy w temp. 60°. Płytki powleka się przez zanurzenie w lakierze, ustawia pionowo na kilka minut dla spłynięcia nadmiaru lakieru, po czym podsusza się na powietrzu w ciągu 1 godz ustawiając je pod kątem 45° do poziomu. Powłokę utwardza się ogrzewając płytki w suszarce w temp. 180° przez 1 godz (4).

U w a g i

1. Epoksydowe lakiery piecowe oparte są na podstawowych żywicach epoksydowych, modyfikowanych innymi żywicami termoutwardzalnymi. W podanym przepisie jako substancję modyfikującą stosuje się żywicę melaminową eteryfikowaną butanolem (eter sześciometylolomelaminy) rozpuszczoną w butanolu (50-proc. roztwór żywicy w butanolu). Lakiery tego typu utwardzają się dopiero w temp. powyżej 150°. W czasie ogrzewania powłoki zachodzą reakcje współutwardzania się obu żywic. Reakcje te prowadzą do powstawania struktur usieciowanych. Mechanizm sieciowania nie jest dostatecznie wyjaśniony. W reakcjach biorą udział głównie grupy epoksydowe oraz wolne grupy metylolowe żywicy melaminowej.

Receptury mieszanek lakierowych oparte są na badaniach empirycznych. Dobre własności technologiczne lakieru oraz wysoką jakość powłoki lakierniczej osiąga się przez kilkustopniową wstępną kondensację, przy czym obok podstawowych składników błonotwórczych: żywicy epoksydowej i żywicy melaminowej używa się dodatkowych środków utwardzających (w cytowanym przykładzie — dwucyjanodwuamidu) oraz katalizatorów (kwasu adypinowego).

2. Do lakierów piecowych używa się tzw. twardych żywic epoksydowych o stosunkowo wysokim ciężarze cząsteczkowym 1500—2000 i temperaturze mięknięcia ok. 100°. Żywice te otrzymuje się przez bezpośrednią syntezę epichlorohydryny i dianu przy stosunku molowym 1,2 : 1. Drugą metodą

otrzymywania twardych żywic lakierniczych jest wtórna kondensacja z dianem żywicy podstawowej o mniejszym ciężarze cząsteczkowym.

3. W opisanej bezpośredniej syntezie twardej żywicy epoksydowej — żywica pod koniec kondensacji ma konsystencję ciastową. Z tego względu kondensacja i przemywanie żywicy prowadzone być muszą w mieszalniku z masywnym mieszadłem. Najlepiej do tego celu nadaje się mieszalnik typu Wernera-Pfleiderera.

4. Piecowe lakiery epoksydowo-melaminowe łączą zalety lakierów opartych na czystych żywicach składowych. Otrzymane z nich powłoki posiadają wysoką twardość i odporność na działanie światła lakierów melaminowych oraz dużą elastyczność i doskonałą przyczepność do metali — typowe dla lakierów epoksydowych. Lakiery te odznaczają się ponadto dużą odpornością na działanie wielu odczynników chemicznych oraz bardzo dobrymi własnościami elektroizolacyjnymi. Znajdują one zastosowanie do lakierowania puszek konserwowych, lodówek, pralek mechanicznych. W elektrotechnice stosuje się je do powlekania miedzianych drutów nawojowych.

Literatura

1. Hanzlik C., Mleziva J.: Chem. Prumysl., **7**, 637 (1957).
2. Hanzlik C., Mleziva J.: pat. czechosł. 86 059.
3. Pat. amer. 2 691 007.
4. Figaret J.: FATIPEC — IV Kongres 1957, str. 171.

61. Laminat epoksydowy

Opracował Z. Brojer

A. Żywica epoksydowa

Odczynniki

2,2-bis[p-hydroksyfenylo]-propan (dian)	
(p. prep. 5)	228 g
α -Epichlorohydryna	129,5 g
Wodorotlenek sodowy roztwór 30-proc.	
Toluen	200 g
Octan etylu	640 g
Kwas octowy 20-proc.	145 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 2 l
Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem
rtęciowym
Termometr do 150°
Chłodnica zwrotna
Wkraplacz 250 ml
Łaźnia wodna
Rozdzielacz
Zestaw do destylacji pod zmniejszonym
ciśnieniem

(Stosunek molowy: dian : α -epichlorohydryna : NaOH = 1 : 1,4 : 1,5).

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem rtęciowym, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, wprowadza się 228 g (1 mol) dianu, 129,5 g (1,4 mola) α -epi-

chlorohydryny oraz 65 g toluenu (1). Kolbę umieszcza się na łaźni wodnej i po uruchomieniu mieszkadła ogrzewa reagenta do temp. 85°. Po rozpuszczeniu się dianu wprowadza się z wkraplacza w ciągu 90 min 200 g (1,5 mola) 30-proc. roztworu wodorotlenku sodowego utrzymując temperaturę reakcji w granicach 85—90°, co wymaga początkowego chłodzenia kolby zimną wodą, a następnie ogrzewania za pomocą łaźni wodnej. Po wkropleniu ługu temperaturę w kolbie podnosi się do 95° i prowadzi dalej kondensację przez 90 min, po czym nadmiar wodorotlenku sodowego zobojętnia się 20-proc. kwasem octowym do $\text{pH} = 6-7$ wobec wskaźnika uniwersalnego. Żywicę ekstrahuje się mieszaniną 585 g toluenu i 145 g octanu etylu przez wymieszanie wymienionych rozpuszczalników z masą poreakcyjną w kolbie w ciągu 30 min w temp. 70° i pozostawienie mieszaniny do rozdzielania się faz. Górną warstwę organiczną dekantuje się z nad ługów poreakcyjnych do rozdzielacza poj. 2 l. Roztwór żywicy przemywa się w rozdzielaczu porcjami po 200—300 ml wody o temp. 70° aż do zaniku chlorków. Przemyty roztwór wlewa się do kolby kulistej poj. 1,5 l i z żywicy oddestylowuje się rozpuszczalniki początkowo pod ciśnieniem normalnym, a następnie pod ciśnieniem zmniejszonym. Resztki rozpuszczalników i wody oddestylowuje się z żywicy w temp. ok. 140°₂₀. Gorącą żywicę wylewa się z kolby na tacę metalową lub na arkusz celofanu i pozostawia do ostygnięcia.

Otrzymuje się ok. 240 g produktu. Jest to krucha, stała żywica barwy żółtobrunatnej, o zawartości grup epoksydowych: 0,16—0,21 g-równ./100 g żywicy i temp. mięknięcia 62—74°.

B. Przygotowanie spoiwa do laminatu

Odczynniki	Aparatura	
Żywica epoksydowa	225 g	2 kolby kuliste 0,5 l, 1 l
Cykloheksanol cz.	125 g	2 chłodnice zwrotne
Aceton cz.	237 g	
Dwucyjanodwuamid cz. (2)	12,5 g	
Tkanina szklana (3)		

Spoiwo sporządza się w postaci dwu składników:

a. Roztwór żywicy

225 g drobno sproszkowanej żywicy epoksydowej (otrzymanej wg wyżej podanego przepisu) ogrzewa się w kolbie kulistej poj. 1 l pod chłodnicą zwrotną w temp. 100—150° ze 125 g cykloheksanolu aż do całkowitego rozpuszczenia żywicy. Roztwór chłodzi się do temp. 50° i rozcieńcza 67 g acetonu. Gotowy roztwór sączy się przez gęstą tkaninę szklaną na lejku sitowym.

b. Roztwór utwardzacza

W kolbie kulistej poj. 0,5 l rozpuszcza się 12,5 g drobno sproszkowanego dwucyjanodwuamidu w 48,5 g wody destylowanej w temp. 70—80°. Otrzymany roztwór rozcieńcza się w temp. ok. 60° — 170 g acetonu (aceton wlewać przez chłodnicę zwrotną). Ochłodzony wodno-acetonowy roztwór dwucyjanodwuamidu przechowuje się w szczelnie zamkniętym naczyniu.

c. Wykonanie laminatu

Przygotowane roztwory żywicy i utwardzacza dokładnie miesza się w zlewce poj. 1000 ml (4). Otrzymany klarowny roztwór wlewa się do wanianki lub szerokiego krystalizatora. Tkaninę szklaną pociętą na arkusze żadanego wymiaru nasycy się roztworem przez zanurzenie. Pojedyncze arkusze podsusza się na powietrzu w ciągu 20—30 min, a następnie umieszcza się w suszarce w temp. 140°C na przeciąg 1 godz w celu usunięcia reszty rozpuszczalnika i wstępnego utwardzenia żywicy (5). Nasyczone żywicą arkusze składa się w pakiet, umieszcza pomiędzy polerowanymi płytami metalowymi, powleczonymi cienką warstwą oleju silikonowego, i prasuje (utwardza) w prasie w temp. 170° w ciągu 45 min przy ciśnieniu rzędu 10—20 kG/cm².

Otrzymuje się laminat w postaci przeświecającej żółtej płytki. Zawartość żywicy w laminacie wynosi 30—40% (6). Wytrzymałość na rozerwanie 20—30 kG/mm².

U w a g i

1. Powyższy opis dotyczy jednej z metod wytwarzania laminatów, zwanej „metodą suchą”. Metodę tę polegającą na prasowaniu w niskociśnieniowych prasach i podwyższonej temperaturze nasyconych uprzednio żywicą i wysuszonych tkanin, stosuje się głównie do produkcji rur i płyt. W produkcji fabrycznej operacje nasycania i suszenia tkaniny wykonuje się w sposób ciągły na powlekarkach z komorami suszącymi. Stosowane w tej metodzie spoiwo składa się z żywicy epoksydowej stałej („twardej”), utwardzacza działającego dopiero w podwyższonej temperaturze oraz lotnego rozpuszczalnika.

Druga metoda tzw. „metoda mokra”, polega na przesycaniu tkanin (mat), układanych w formie, ciekłą żywicą z utwardzaczem. Utwardzanie przebiega w temperaturze pokojowej bezpośrednio po nasyceniu i nie wymaga użycia pras. Kompozycja nie zawiera lotnego rozpuszczalnika i składa się z małocząsteczkowej żywicy epoksydowej (żywice ciekłe), nielotnego rozcieńczalnika oraz utwardzacza aminowego działającego w temperaturze

pokojoyej. Tkaninę lub matę przesycą się żywicą metodą ręczną przy użyciu pędzla lub pistoletu. W produkcji seryjnej stosowane są metody częściowo zmechanizowane, w których ciekła żywica przesycą tkaninę pod zmniejszonym lub zwiększonym ciśnieniem. „Metodę mokrą” stosuje się do produkcji laminatów o złożonych kształtach oraz konstrukcji dużych, jak np. łodzie, karoserie samochodowe, meble itp.

2. Techniczny dwucyjanodwuamid należy przekrystalizować z gorącej wody.

3. Włókno szklane do wyrobu laminatów produkuje się ze specjalnego szkła borowego o niskiej zawartości alkaliów (mniej niż 1% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). Elementarne włókna mają grubość (średnicę) 5—10 u. Wypełniacz szklany stosuje się w postaci tkanin o różnej grubości i różnym rodzaju splotów, mat, pasm i włókien ciętych. Włókno do laminatów wykończane jest specjalną apreturą zwiększającą przyczepność żywicy do szkła. Tkaniny produkowane w kraju nie posiadają takiej apretury, lecz powleczone są szlichtą włókienniczą, którą należy usunąć, np. przez ekstrakcję za pomocą trójchloroetylenu.

4. Roztwory żywicy i utwardzacza, przechowywane oddzielnie w temperaturze pokojowej w szczelnie zamkniętych naczyniach, są trwałe. Po zmieszaniu mogą być przechowywane przez okres 1 miesiąca w temperaturze pokojowej.

5. Wstępne utwardzenie żywicy w czasie suszenia zapobiega nadmier-nemu wypływaniu żywicy przy prasowaniu, lecz wymaga stosowania nieco większego ciśnienia.

6. Zawartość żywicy w laminacie zależy głównie od rodzaju użytej tkaniny (rodzaju i gęstości splotu) oraz warunków impregnacji i prasowania. Wzrost zawartości szkła w laminacie (do pewnej granicznej wartości) powoduje wzrost wytrzymałości mechanicznej laminatu.

Literatura

1. Morgan P.: Glass reinforced plastics, London 1955.
2. Hagen H.: Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Springer-Verlag Berlin 1956.
3. Beyer W.: Glasfaserverstärkte Kunststoffe, München 1955.
4. Lee H., Neville K.: Epoxy Resins, New York 1957.
5. Skeist I.: Epoxy Resins, New York 1958.

62. Lakier silikonowy

Opracował L. Zakrzewski

Odczynniki

Fenylotrójchlorosilan
Metylotrójchlorosilan

185 g
56,5 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 3 l
Mieszadło mechaniczne

Dwumetylodwuchlorosilan	120 g	Chłodnica zwrotna
Eter etylowy	1,2 l	Termometr
Butanol techn.	440 ml	Wkraplacz 500 ml
		Rozdzielacz 2,5 l
		Zetaw do destylacji (1,5 l)
		Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (1 l)
		Zlewka 1,5 l

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 3 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieszcza się 200 ml wody i 440 ml techn. butanolu. Zawartość kolby ochładza się do temp. -5°C , uruchamia mieszadło i utrzymując temp. od -5°C wkrapla roztwór 185 g (0,88 mola) fenylotrójchlorosilanu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$), 56,5 g (0,41 mola) metylotrójchlorosilanu (CH_3SiCl_3) i 120 g (0,9 mola) dwumetylodwuchlorosilanu ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$) w 1,2 l eteru (1). Po wkropleniu roztworu mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tym stanie przy ciągłym mieszaniu przez 2 godz. Następnie wyłącza się mieszadło i po 1-godzinny odstaniu oddziela górną warstwę eterową (2), przemywa ją 6-krotnie równą objętością wody (do odczynu obojętnego wobec wskaźnika uniwersalnego), wlewa do kolby kulistej poj. 1—1,5 l zaopatrzonej w boczny przyłącze na termometr i oddestylowuje eter do osiągnięcia przez ciecz temp. 50°C . Po oddzieleniu eteru do kolby dolewa się 50 ml toluenu i na typowym zestawie do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się resztki eteru, wodę wraz z toluenem, butanol i lotne polisiloksany. Destylację prowadzi się pod ciśnieniem 15—20 mm Hg i przerywa po osiągnięciu przez produkt temp. wrzenia 130°C . Następnie żywicę przelewa się na ciepło do zlewki poj. 1,5 l, dodaje 25 g toluenu i chłodzi do temperatury pokojowej. W zlewce umieszcza się mieszadło wolnoobrotowe (3), wprowadza wyliczoną ilość 0,1 n roztworu wodorotlenku potasu w bezwodnym etanolu (4), uruchamia mieszadło i w miarę gęstnienia żywicy rozcieńcza ją przez stopniowe dodawanie toluenu (5). Gdy żywica przestanie gęstnieć wprowadza się dodatkowo 100 g toluenu i zobojętnia wodorotlenek potasu obliczoną ilością 0,1 n alkoholowego roztworu chlorowodoru. Następnie produkt przelewa się do kolby poj. 1,5 l i oddestylowuje nadmiar toluenu pod zmniejszonym ciśnieniem (6).

Otrzymuje się 360—400 g lakieru, który należy oczyścić, sącząc go przez lejek Schotta 2 G.

Lakier silikonowy nanosi się na podłoże przez kilkakrotne zanurzenie przedmiotu i każdorazowe suszenie do temp. ok. 100°C . Ostateczne utwardzenie błony zachodzi w ciągu 10—14-godzinnego wygrzewania w temp. $200\text{—}220^{\circ}$. Utwardzona błona powinna być twarda i dosyć elastyczna.

U w a g i

1. Eter należy wysuszyć, utrzymując go przez 24 godz nad chlorkiem wapnia.

2. W przypadku braku wyraźnego rozdziału faz należy do rozdzielacza wprowadzić dodatkowo 0,5 l wody.

3. Należy stosować mieszadło kotwicowe o szerokości równej niemal szerokości zlewki, dochodzące do jej dna. Liczba obrotów: 70—120 obr/min.

4. Ilość 0,1 n alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu należy dobrać tak, aby stosunek molowy Si : K wyniósł 85 : 1 („mol” żywicy = 95 g $\approx$ $\approx$ 28 g Si). Ilość tę należy obliczać przy każdej syntezie ze względu na pewne wahania wydajności żywicy.

5. Kondensacja wobec wodorotlenku potasu wymaga stałej uwagi. Zbyt duże rozcieńczenie toluenem bardzo zwalnia proces i jest niepożądane; zbyt późne jego dodanie grozi zżelowaniem produktu. Toluen należy wprowadzać możliwie często w ilościach 5—10 ml, utrzymując konsystencję żywicy zbliżoną do konsystencji rzadkiego miodu. Pomocną jest przy tym obserwacja leja tworzącego się przy mieszadle: zanik leja jest sygnałem do wprowadzenia nowej porcji rozcieńczalnika. Sumaryczna ilość toluenu wprowadzonego podczas kondensacji powinna wynosić 350—400 g. W ciągu pierwszych 70—80 min procesu nie następuje gęstnienie żywicy.

6. Oddestylowuje się obliczoną ilość rozpuszczalnika zależnie od ilości wprowadzonego toluenu i ilości żywicy tak, aby uzyskać ok. 50-proc. roztwór żywicy, co odpowiada lepkości 35—40 sek w temp. 20° wg kubka Forda nr 4.

Metody otrzymywania. Opisana metoda została opracowana na podstawie licznej literatury patentowej i prac źródłowych ^{1,2} w Zakładzie Silikonów ITS ³.

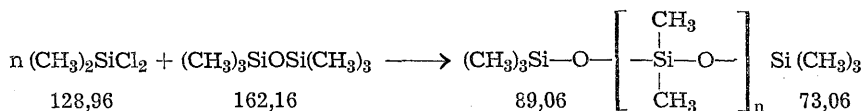
Obszerne wiadomości na temat syntezy i własności lakierów krzemorganicznych znajdzie czytelnik w książkach V. Bażanta ⁴ i K. A. Andrianowa ⁵.

Literatura

1. Chvalovsky V. i in.: Chem. Prumysl. 7, 377 (1957).
2. Hurd D. T i in.: J. Am. Chem. Soc. 76, 249 (1954).
3. Fejgin J.: Tworzywa, 3, 11 (1958).
4. Bażant V.: Silikony, PWT, Warszawa (1955).
5. Andrianow K. A.: Kremnioorganiczeskije sojedinenia, Goschimizdat, Moskwa (1955).

63. Metylowy olej silikonowy

Opracował L. Zakrzewski



Odczynniki

Sześciometylodwusiloksan	1,45 g
Dwumetylodwuchlorosilan	128 g
Eter	84 ml
Węglan potasowy	
Kwas siarkowy stęż.	4 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 1,5 l
Mieszadło mechaniczne
Wkraplacz
Chłodnica zwrotna
Rozdzielacz

Zestaw do destylacji próżniowej pod zmniejszonym ciśnieniem (pompa olejowa)

W kulistej kolbie z trzema szyjami poj. 1,5 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 360 ml wody. Mieszając wkrapla się 128 g (1 mol) dwumetylodwuchlorosilanu o wysokiej czystości (1). Czas wkraplania ok. 1 godz. Po wkropleniu miesza się jeszcze ok. 15 min i oddziela w rozdzielaczu powstałą warstwę olejową. Warstwę olejową płucze się dwukrotną ilością wody i suszy przez 24 godz węglanem potasowym.

Otrzymany olej w ilości ok. 65 g powinien mieć lepkość 25—30 cSt. Jest to tzw. olej podstawowy.

Całkowitą ilość otrzymanego oleju podstawowego wprowadza się do kolby z płaskim dnem poj. 150 ml i dodaje 1,45 g sześciometylodwusiloksanu (2). Po zamieszaniu wlewa się jeszcze 3,4 g stęż. kwasu siarkowego i miesza w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godz. Po tym czasie dodaje się 10 ml wody i ok. 84 ml eteru. Zawartość kolby wlewa się do rozdzielacza i oddziela dolną warstwę zawierającą wodę i kwas siarkowy. Warstwę organiczną płucze się (ok. siedem razy) aż do uzyskania odczynu obojętnego wobec lakmusu i odstawia do wysuszenia węglanem potasowym. Po przesączeniu oddestylowuje się eter.

Oddzielony od eteru olej wygrzewa się pod próżnią ok. 2 mm Hg podnosząc stopniowo temperaturę cieczy w kolbie do ok. 190°. Podczas ogrzewania skrapla się w odbieralniku kilka ml lotniejszych frakcji siloksanowych.

Powstały po wygrzaniu olej ma lepkość 150—170 cSt, wydajność 55 g (ok. 80% wyd. teor. w przeliczeniu na dwumetylodwuchlorosilan).

U w a g i

1. Użyty dwumetylodwuchlorosilan musi być możliwie wolny od metylo-trójchlorosilanu. Obecność tego ostatniego wywołuje sieciowanie liniowych i cyklicznych polimerów powstałych z dwumetylodwuchlorosilanu. Praktycznie powoduje to silne zgęstnienie oleju podstawowego lub nawet całkowitą jego żelatynizację. Zasadniczym kryterium czystości dwuchloro-dwumetylosilanu jest jego gęstość, która powinna wynosić:

Temperatura, °C	15	17	19	21	23	25
Gęstość, g/cm ³	1,080	1,077	1,075	1,072	1,069	1,066

2. Ilość dodanego sześciometylodwusiloksanu reguluje średnią długość łańcucha. Chcąc otrzymać inną długość łańcucha niż założoną w niniejszym przepisie ($n = 100$) można posłużyć się wzorem:

$$n = \frac{162 \cdot d}{74 \cdot m} + 2$$

gdzie:

n — średnia ilość atomów w polimerze w granicach od 3 do 200,

d — ilość oleju podstawowego, g,

m — ilość sześciometylodwusiloksanu, g.

Metody otrzymywania. Metody otrzymywania różnych gatunków olejów silikonowych są opisane w licznej literaturze patentowej. Przytoczona metoda otrzymywania olejów silikonowych oparta została na założeniach podanych przez Patnode i Wilcocka¹. Zasady syntezy olejów metylowych silikonowych oraz najbardziej charakterystyczne przepisy zebrane zostały również w krajowej literaturze źródłowej². Ogólne wiadomości podaje monografia Bażanta³.

Literatura

1. Patnode W. I., Wilcock D. F.: J. Am. Chem. Soc. 68, 358 (1946).
2. Tomaszewicz M., Zakrzewski L.: Tworzywa 3, 83 (1958).
3. Bażant V.: Silikony. PWT. Warszawa 1955.

64. Polimeryzacja styrenu w zawieszynie (perełkowa)

Opracował J. Lindeman

Odczynniki

Styren	104 g
Żelatyna spożywcza lub fotograficzna	5 g
Nadtlenek benzoilu	0,5 g

Aparatura

Zestaw do polimeryzacji perełkowej	
(p. str. 20)	750 ml
Zlewka	800 ml
Lejek sitowy	120 mm

W kolbie kulistej z trzema szypkami poj. 800 ml, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, ustawionej na łaźni wodnej, umieszcza się roztwór 5 g żelatyny w 500 ml wody (1). Po ogrzaniu zawartości kolby do temp. 80° uruchamia się mieszadło i przez tubus boczny wlewa 104 g (115 ml, 1 mol) świeżo przedestylowanego, odmytego od inhibitora styrenu (2), w którym rozpuszczono uprzednio 0,5 g (2 mmola) nadtlenu benzoilu. Obroty silnika reguluje się tak, aby wokół osi mieszadła nie gromadziły się krople lżejszego od wody styrenu (3). Proces polimeryzacji można prześledzić pobierając z kolby próbki przy użyciu rurki szklanej $\varnothing$ 4 mm. Początkowo (w ciągu pierwszych 2 godz) ciekły monomer zawieszony jest w fazie wodnej w postaci drobnych kropelek, nie wykazujących na skutek ochronnego działania żelatyny skłonności do łączenia się w większe krople. Po ok. 3 godz ogrzewania ciekła zawartość kropeł zaczyna gęstnieć i staje się lepka. Po 4 godz gumowate kulki dają się jeszcze dość łatwo zgnieść w palcach, zaś po upływie dalszych kilku godzin zamieniają się w twarde, szkliste perełki. Reakcję można uważać za zakończoną po upływie 16 godz (4). Jeszcze gorący, mleczno-biały roztwór dekantuje się (5) z nad polimeru. Perełki przemywa się dwa razy gorącą wodą, odsącza przez bibułę na lejku sitowym i suszy w suszarce w temp. 80° .

Wydajność ok. 95—100 g (91—96% wyd. teor.).

U w a g i

1. Odważoną żelatynę zalewa się w zlewce wodą, pozostawia na 3—4 godz w celu spęcznienia i następnie rozpuszcza przez ogrzanie na wrzącej łaźni wodnej.

2. Stosunek objętości fazy olejowej do wodnej w opisanym doświadczeniu wynosi ok. 1 : 5. Zwiększenie ilości wody (1 : 10) utrudnia zlepianie się kulek, zmniejsza się jednak równocześnie wydajność polimeru z jednej szarży. Przy stosunku faz 1 : 1 stabilizujące działanie żelatyny może się okazać nie wystarczające.

3. Prędkość obrotów mieszadła wywiera znaczny wpływ na wielkość perełek. Obroty dobiera się tak, aby uniemożliwić skupianie się monomeru w duże krople. Zbyt energiczne mieszanie powoduje rozbiecie monomeru do bardzo drobnych kuleczek. Optymalna średnica kulek 0,2—1,5 mm. Mieszania nie wolno przerywać.

4. Koniec reakcji można stwierdzić przez rozpuszczenie kilku kulek w chloroformie i dodanie kropli rozc. roztworu bromu w chloroformie. Roztwór bromu nie powinien się odbarwiać.

5. Odsączenie na bibule kulek polimeru bez uprzedniej dekantacji jest utrudnione, gdyż tworząca się ubocznie niewielka ilość polimeru emulsyjnego zostaje zaabsorbowana na bibule i zalepia pory sączka.

Literatura

1. Kaghan W. S., Shreve R. W.: Ind. Eng. Chem. **45**, 292 (1953).
2. Tromsdorff E.: Makromol. Chem. **13**, 76 (1954).
3. Wiley R. H.: J. Chem. Educ. **25**, 204 (1948).
4. Burk R. E., Grummit O.: High Molecular Weight Organic Compounds, Interscience Publishers, 1944 str. 1—74.
5. Winslow F. N., Matreyek W.: Ind. Eng. Chem. **43**, 1108 (1951).
6. Berlin A. A., Gilman I. M.: Chim. promysl. (1957), 449.

65. Polimeryzacja w roztworze

Opracował J. Lindeman

A. Polimeryzacja octanu winylu w octanie etylu

Odczynniki		Aparatura
Octan winylu	180 g	Kolba kulista 500 ml
Aldehyd octowy	0,9 g	Chłodnica zwrotna
Octan etylu	180 g	Łaźnia wodna
Nadtlenek benzoilu	3,6 g	Zestaw do destylacji z parą wodną 500 ml
		Taca metalowa 20 × 20 cm
		Moździerz

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ustawionej na łaźni wodnej umieszcza się 172 g (2 mole) świeżo przedestylowanego octanu winylu, do którego dodano 0,9 g (0,02 mola) aldehydu octowego (1) oraz 166 g (2 mole) octanu etylu, w którym rozpuszczono uprzednio 3,6 g (0,015 mola) nadtlenku benzoilu. Łaźnię wodną ogrzewa się tak, aby zawartość kolby wrzała. Po 12—16 godz ogrzewania reakcję można uważać za zakończoną.

Otrzymany lakier stosuje się bez wydzielania polimeru lub usuwa rozpuszczalnik i resztki nie przereagowanego monomeru przez destylację z parą wodną. W tym celu roztwór po polimeryzacji przenosi się do kolby aparatu do destylacji z parą wodną. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika jeszcze gorącą stopioną żywicę wylewa się na tacę metalową i umieszcza w suszarce w temp. 80° dla usunięcia wody. Po ochłodzeniu produkt rozdrabnia się.

Otrzymuje się 130 g jasno żółtej półprzezroczystej żywicy o ciężarze cząsteczkowym ok. 30 000.

B. Polimeryzacja styrenu w alkoholu metylowym

Odczynniki		Aparatura
Styren	20,8 g	Kolba kulista 500 ml
Alkohol metylowy	200 ml	Chłodnica zwrotna
Nadtlenek benzoilu	0,6 g	Łaźnia wodna
		Wirówka probówkowa

W kolbie kulistej poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ustawionej na łaźni wodnej umieszcza się 20,8 g (0,2 mola) styrenu (uwolnionego od inhibitora, destylowanego) oraz 200 ml (6,2 mola) alkoholu metylowego. W mieszaniu tej rozpuszcza się 0,6 g (0,0025 mola) nadtlenu benzoilu. Łaźnię wodną ogrzewa się tak, aby zawartość kolby słabo wrzała. Po 30 min zawartość kolby mętnieje, a następnie pojawia się biały osad polimeru. Reakcję prowadzi się przez 10—12 godz. Po ochłodzeniu kolby zawartość jej przenosi się do probówek wirówki elektrycznej, odwirowuje w ciągu 10 min (3 tys. obr/min), zlewa roztwór znad proszkowego osadu i przemywa go również przy użyciu wirówki dwa razy czystym alkoholem metylowym (1). Połączone osady wymyte małą ilością alkoholu metylowego przenosi się na parowniczkę i suszy na powietrzu.

Wydajność ok. 20 g (0,19 mola). Ciężar cząsteczkowy oznaczony metodą wiskozymetryczną³ — wynosi ok. 10 000.

U w a g i

1. Wytrącony osad polimeru jest tak drobny, że nie można go odsączyć ani na sączku szklanym Schotta G3, ani na bibule.

Literatura

1. Korszak W. W.: Obszczije metody sintieza vysokomolekularnych sojedinenij. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskwa 1953, str. 384.
2. Łazariew A. I., Sorokin M. F.: Żywice syntetyczne (tłum. z ros.) PWT. Warszawa 1957.
3. Bamford C. H., Dewar M. J. S.: Proc. Roy. Soc. (London) A **192**, 329 (1948), A **197**, 356 (1949).

66. Emulsyjna kopolimeryzacja butadienu ze styrenem

Opracował J. Krzywicki

Odczynniki

Butadien (1) z butli	200 g
Styren cz. (2)	45 g
Alkohol metylowy cz.	100 g
Oleinian sodowy (3), cz.	20 g
Polialkohol winylowy	4 g
Nadsiarczany potasowy, cz.	1,5 g
Merkaptan dodecylowy, cz.	0,6 g
N-Fenylo- β -naftyloamina, cz.	100 g
Dwutlenek węgla, stały	
Aceton, techn.	2 l

Aparatura

Kolba kulista 1 l
Mieszadło mechaniczne
6 ampuł szklanych, 170—200 ml
2 ampuły szklane, ok. 350 ml
Naczynia Dewara z szerokim tubusem 1 l
Termostat wodny (12)
Płuczka 300 ml
Wieża osuszająca 300 ml
Kolby ssawkowe 300 ml

Wodorotlenek sodowy, cz.	100 g	Lejki porcelanowe sitowe 8 cm
Kwas siarkowy, cz.		2 zlewki 500 ml, 200 ml
Chlorek sodowy, techn.		
Chlorek wapniowy bezwodny, cz.		

W kulistej kolbie poj. 1 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne umieszcza się mieszaninę 224 ml wody, 130 ml alkoholu metylowego, 17,5 g oleinianu sodowego (3) oraz 3,5 g polialkoholu winylowego.

Dokładnie wymieszaną klarowną ciecz rozlewa się w ilości po 50 ml do sześciu szklanych ampuł (5, 6) poj. 170 ml — 200 ml, dodaje do każdej z nich 0,25 g nadsiarczanu potasowego oraz 0,1 g merkaptanu dodecyłowego i wytrząsa do chwili całkowitego rozpuszczenia obu związków. Następnie do każdej z ampuł dodaje się 7,5 g świeżo przedestylowanego styrenu i pozostawia je w lodówce o temp. -15° na ok. 16 godz.

Bezpośrednio przed upływem tego czasu, poprzez płuczkę ze stężonym roztworem wodorotlenku sodowego i wieżę z bezw. chlorkiem wapniowym, przepuszcza się butadien (7 i 8) i skrapla go w ampule poj. 350 ml oziębianej w naczyniu Dewara mieszaniną stałego dwutlenku węgla i acetonu.

Ampuły zawierające wymienione powyżej składniki wyjmuje się z lodówki i umieszcza w naczyniach Dewara (9) wypełnionych mieszaniną oziębiającą (-20°), dodaje do każdej z nich 26—27 g ciekłego butadienu i utrzymuje ich zawartość w temp. ok. -20° w ciągu 10 min. Tak oziębione ampuły szybko zatapia się (10) (zamknięcie kapilarne) umieszcza w ochronnych płaszczach z siatki metalowej i pozostawia do chwili, gdy ich temperatura nie ustali się na poziomie temperatury pokojowej (11). Wówczas ampuły umieszcza się w termostacie wodnym (12) zamocowując je w uchwytych poziomego wału, którego obroty zapewniają stałe wytrząsanie cieczy. Temperaturę wody w termostacie, która początkowo powinna wynosić ok. 30° , zwiększa się po umieszczeniu w nim ampuł stopniowo (w ciągu 30—40 min) do 50° .

Po upływie 12 godz wyjmuje się z termostatu 3 ampuły, oziębia je do temperatury pokojowej, a następnie umieszcza w lodówce na ok. 2 godz. Pozostałe 3 ampuły wyjmuje się po 18 godz polimeryzacji i postępuje z nimi w sposób analogiczny.

Oziębione ampuły ostrożnie otwiera się (13), przenosi ich zawartość do zlewek poj. 500 ml i do każdej z nich dodaje 0,5 g N-fenyl- β -naftyloaminy w postaci wodnej dyspersji, energicznie mieszając zawartość naczynia. Produkty kopolimeryzacji wytrąca się wlewając porcjami (14) wodny roztwór zawierający 5% chlorku sodowego i 2% kwasu siarkowego. Otrzymane kopolimery odsącza się na lejku sitowym, przemywa pięciokrotnie, starannie mieszając masę, porcjami po 100 ml ciepłej ($35-40^{\circ}$) wody, wyciska bibułą filtracyjną i suszy w temp. $65-70^{\circ}$.

Po wysuszeniu należy określić wydajność produktów uzyskanych po 12 i 18 godz polimeryzacji.

U w a g i

1. Butadien powinien wykazywać stopień czystości nie niższy niż 98,5%. Butadien techniczny można oczyścić w sposób opisany w literaturze².

2. Bezpośrednio przed polimeryzacją styren należy przedestylować w celu usunięcia inhibitora.

3. W przypadku braku czystego produktu handlowego oleinian sodowy należy sporządzić z czystego, świeżo przedestylowanego (pod zmniejszonym ciśnieniem i w atmosferze gazu obojętnego) kwasu oleinowego.

4. Woda powinna być dwukrotnie destylowana.

5. Ampuły do polimeryzacji poj. 170—200 ml, o średnicy wewnętrznej ok. 32 mm sporządza się z jenajskich rur szklanych.

6. Dogodniej jest prowadzić polimeryzację w gwarantowanych ciśnieniowych butelkach (np. po piwie), które zamyka się uszczelnionymi kapsułami. Materiał uszczeliek nie powinien zawierać inhibitorów polimeryzacji.

7. Aby zmniejszyć straty butadienu podczas skraplania gazu można połączyć szeregowo dwie ampuły, silnie oziębione w naczyniach Dewara.

8. Podczas skraplania i odważania ciekłego butadienu należy wyłączyć wszystkie znajdujące się w pomieszczeniu palniki i odkryte grzejniki.

9. Naczynia Dewara powinny być umieszczone w metalowych płaszczach ochronnych.

10. Podczas zatapiania ampuły powinny pozostawać w mieszaninie oziębiającej (-20°). Wystającą z naczynia część ampuły należy owinąć miękką grubą tkaniną (np. frotową). Zatapianie ampuł wymaga bardzo dobrego opanowania techniki szklarskiej i zachowania wszelkich środków ostrożności. Nieodzowne są ochronne okulary.

11. Ochronne siatki można usunąć dopiero po otwarciu ampuł.

12. Termostat w postaci wanny z nierdzewnej blachy wyposażony jest w elektryczne grzałki, termoregulator i poziomy wał z uchwytemi szczękowymi, napędzany silnikiem elektrycznym.

13. Szyjkę otwieranej ampuły należy owinąć miękką grubą tkaniną (np. frotowym ręcznikiem) i odłamać szczypcami zamknięcie kapilarne, zachowując środki bezpieczeństwa podane w uwadze 10.

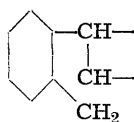
14. Początkowo wprowadza się, mieszając, po ok. 5 ml roztworu koagulującego.

L i t e r a t u r a

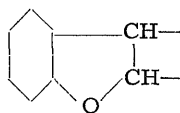
1. D'Alelio G. F.: *Kunststoff-Praktikum*. Carl Hanser-Verlag, München 1952.
2. Kuciński J., Krzywicki J., Bodalski R.: *Przemysł Chem.* **37**, 163 (1958).
3. Whitby G. S.: *Synthetic Rubber*. J. Wiley, New York 1954.

67. Żywica kumaronowa (indenowa)

Opracował T. I. Rabek



poliinden



polikumaron

Odczynniki

Solwent-nafta surowa techn.	1000 g
Chlorek wapniowy bezw.	50 g
Kwas siarkowy 30-proc.	100 ml
Wodorotlenek sodowy roztwór 10-proc.	100 ml
Chlorek cynowy bezw.	3 ml

Aparatura

Rozdzielacz 2 l
Aparatura do destylacji zwykłej (kolba 15 l)
Zestaw do destylacji z parą wodną (kolba 1,5 l)
Kolba kulista 1,5 l
Mieszadło mechaniczne
Wkrapłacz

A. Oczyszczanie surowej solwent-nafty

1000 g surowej solwent-nafty (benzolu ciężkiego) o tw. 150—200° wytrząsa się w rozdzielaczu ze 100 ml 10-proc. roztworu wodorotlenku sodowego (1) przez 30 min, następnie po oddzieleniu warstwy wodnej pozostały olej przemywa się dwukrotnie po 100 ml wody. W celu usunięcia zasad pirydynowych solwent-naftę przemywa się 100 ml 30-proc. kwasu siarkowego przez wytrząsanie w rozdzielaczu w ciągu 30 min. Oczyszczony produkt myje się jeszcze trzy razy po 100 ml wody.

Po dokładnym oddzieleniu wody oczyszczoną solwent-naftę suszy się przynajmniej przez 24 godz bezw. chlorkiem wapniowym (ok. 50 g). Następnie mieszaninę węglowodorów poddaje się destylacji pod normalnym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w temp. 160—185° (2). Wydajność zależna jest od składu oleju surowej solwent-nafty i od dokładności destylacji.

B. Żywica kumaronowa

750 g nie zawierającej fenolu i pirydyny solwent-nafty możliwie bezbarwnej (3) i całkowicie bezwodnej, świeżo przedestylowanej umieszcza się w kolbie kulistej poj. 1 l ustawionej w łaźni wodnej z zimną wodą. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się w ciągu 5 min 3 ml bezw. chlorku cynowego. Podczas dodawania katalizatora i następnie podczas egzotermicznej reakcji polimeryzacji należy energicznie chłodzić kolbę, tak aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 40° (4). Po upływie kilkunastu

minut reakcja polimeryzacji jest już zakończona, co można stwierdzić po tym, że temperatura cieczy zaczyna opadać do temperatury wody chłodzącej. Po upływie 1 godz od początku polimeryzacji można uznać ją za zakończoną. Roztwór polimeru przelewa się do rozdzielacza i prze-mywa trzy razy po 100 ml wody wstrząsając każdorazowo przez 30 min. Następnie oddestylowuje się z parą wodną obojętne węglowodory z mieszaniny. Końcowe stadium destylacji należy prowadzić pod zmniejszonym ciśnieniem tak długo, aż przestanie destylować olej (5). W kolbie pozostaje bezbarwna stopiona żywica, którą wylewa się na gorąco na tackę blaszaną do ostygnięcia.

Otrzymuje się twardą, bezbarwną żywicę o wysokiej temperaturze topnienia. Wydajność zmienna, zależna od jakości surowca wyjściowego, przeciętnie ok. 40—60% wyd. teor. w stosunku do oczyszczonej solwent-nafty.

Własności produktów handlowych

Barwa: żywice bezbarwne do ciemnobrązowych. Temperatura mięk-nienia wg Kraemera-Sarnowa od 5 do 215°, gęstość: 1,13—1,145, tempe-ratura zapłonu powyżej 250°, współczynnik załamania światła w temp. 25° 1,62—1,65, ciężar cząsteczkowy 450—800, liczba kwasowa poniżej 2, liczba jodowa 15—60, zawartość popiołu max. 0,1%.

U w a g i

1. Surowa solwent-nafta w zasadzie powinna być pozbawiona całko-wicie składników kwaśnych (fenoli) i zasadowych (pirydyn). Mimo to, aby otrzymać całkowicie bezbarwną żywicę i nie ciemniejącą na świetle, surowiec należy dodatkowo dokładnie pozbawić wymienionych składników.

2. Polimeryzującymi składnikami w surowej solwent-naftcie są kuma-ron (*tw.* 172°), inden (*tw.* 182°), metylokumaron (*tw.* 190°) oraz styren (*tw.* 144°) we frakcjach przedgonu. Kopolimery zawierające styren mają inne własności rozpuszczania się, inne temperatury topnienia i w nor-malnych produktach handlowych raczej nie występują. Z tych względów do otrzymywania żywicy kumaronowej należy brać frakcje solwent-nafty wrzące w temperaturze wyższej niż 160°. Im dokładniej wydziela się przy destylacji frakcja o *tw.* 160—185°, tym więcej zawiera ona kumaronu i indenu, co powoduje otrzymanie żywicy o większym sto-pniu polimeryzacji i wyższej temperaturze mięknięcia. Wydzielanie czystego indenu lub czystego kumaronu jest trudne i nie jest stosowane w technice.

3. Aby otrzymać bezbarwną lub bardzo słabo zabarwioną żywicę bez-warunkowo konieczne jest, aby produkt po destylacji był również bez-

barwny. Obecność wody uniemożliwia polimeryzację przy użyciu chlorku cynowego i dlatego wysuszenie surowego produktu przed destylacją jest bardzo ważne. Podczas destylacji pierwsze frakcje, które odrzuca się, zawierają niewielkie ilości wody mimo dokładnego suszenia chlorkiem wapniowym. Frakcje właściwe są już bezwodne i należy wówczas użyć nowego i suchego odbieralnika.

4. Polimeryzacja jest silnie egzotermiczna. Aby otrzymać bezbarwną żywicę o dużym stopniu polimeryzacji, konieczne jest utrzymanie temperatury możliwie poniżej 40°. Ponieważ reakcja jest bardzo szybka i wydziela w krótkim czasie duże ilości ciepła, przeto energiczne mieszanie i chłodzenie są bardzo ważne.

5. Możliwie dokładne oddestylowanie rozpuszczalnika (olejów obojętnych) wpływa bezpośrednio na temperaturę mięknięcia żywicy. Bardzo wskazane jest stosowanie przegrzanej pary wodnej. Stosowanie próżni pozwala na usuwanie rozpuszczalnika w niezbyt podwyższonej temperaturze, która nie powinna przekraczać 150° (termometr w cieczy), gdyż w przeciwnym razie żywica ciemnieje.

Metody otrzymywania. Polimeryzację kumaronu i indenu można przeprowadzać tylko przy użyciu katalizatorów jonowych, jak np. stęż. kwas siarkowy, fluorowodór, chlorek glinowy, chlorek cynkowy, fluorek boru, chlorek cynowy, chlorek żelazowy, trójtlenek antymonu, kwasy alkilolub arylosulfonowe itp. W technice stosuje się zazwyczaj stęż. kwas siarkowy jako najtańszy, jednak otrzymane żywice są zawsze zabarwione na kolor od żółtego do czarnego. Zależy to od warunków (temperatury) prowadzenia polimeryzacji i od składu surowca oraz jego zabarwienia pierwotnego. Surowcem są frakcje benzenu surowego, który zawiera od 30 do 60% (przeciętnie 30—40%) składników nienasyconych. Obecnie żywice kumaronowe otrzymuje się również z surowców petrochemicznych z produktów krakingu nafty¹.

Literatura

1. Pat. amer. 1 836 629; 2 226 531.
2. Ikert B.: Das Kumaronharz. W. Knapp, Halle 1948.
3. Scheiber J.: Chemie und Technologie der künstlichen Harzen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1943.
4. Morell R. S.: Synthetic resins. Oxford University Press London 1951.
5. Ellis C.: The Chemistry of synthetic resins. Reinhold Publ. Corp. New York 1948.
6. Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, t. 8 str. 423. Weinheim 1957.
7. Kirk R. E., Othmer D. F.: Encyclopedie of chemical technology t. 4 str. 594. New York 1957.
8. Rabek T. I., Bojanowski J., Giziński B.: Przem. Chem. 18, 321 (1934).

68. Chlorowany polichlorek winylu

Opracował J. Pieniążek

Odczynniki		Aparatura
Polichlorek winylu	20 g	Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Czterochloroetan	270 g	Chłodnica zwrotna
Alkohol metylowy	200 ml	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem
Chlor z butli		2 płuczki 250 ml
Kwas siarkowy stęż.		Łaźnia wodna
		Lampa kwarcowa
		Lejek sitowy ϕ 10
		Kolba ssawkowa
		Wkraplacz

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml umieszczonej w łaźni wodnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym, termometr i chłodnicę zwrotną wsypuje się do g (0,30 mola) polichlorku winylu i stopniowo powoli zalewa się 270 g (1,6 mola) czterochloroetanu (1) ciągle mieszając, aby nie wytwarzały się grudki. Podczas rozpuszczania polichlorku w czterochloroetanie utrzymuje się temperaturę mieszaniny ok. 60° (2).

Kiedy utworzy się jednorodny, klarowny roztwór, montuje się szklaną bełkotkę tak, aby jej dolny zakrzywiony koniec przechodził pod mieszadłem i podłącza się ją do butli z chlorem. Pomiedzy butlą i kolbą umieszcza się 2 płuczki. Płuczkę pierwszą od butli wypełnia się stęż. kwasem siarkowym, płuczkę drugą pozostawia się pustą. Włącza się mieszadło i rozpoczyna się chlorowanie. W ciągu pierwszej godziny chlorowanie prowadzi się bez ogrzewania. Następnie włącza się ogrzewanie, które tak należy regulować, aby podczas chlorowania temperatura mieszaniny utrzymywała się w granicach 105—110°. Przepływ chloru należy tak regulować, aby chlor nie przedostawał się poza kolbę. W czasie chlorowania kolbę naświetla się lampą kwarcową. Średnio czas chlorowania wynosi ok. 10 godz (3).

Przebieg chlorowania bada się, pobierając z kolby ok. 1 ml roztworu i zalewając po 5 ml alkoholu metylowego dla wytrącenia osadu. Jeżeli wytrącony osad po odciesnięciu alkoholu rozpuszcza się całkowicie w bezwodnym acetonie, chlorowanie należy uważać za skończone. W przeciwnym przypadku chlorowanie prowadzi się dalej.

Po skończonym chlorowaniu z mieszaniny reakcyjnej odpędza się gazowy chlorowodór i chlor za pomocą przedmuchiwania sprężonego powietrza.

Następnie roztwór wylewa się do zlewki poj. 1 l oziębia się go mieszaniną lodu z solą do temp. poniżej 0° i bardzo silnie mieszając elek-

trycznym mieszadłem (2—3 tys. obr/min) wkrapla się powoli ok. 130 ml bezw. alkoholu metylowego lub bezw. alkoholu etylowego. Czas wkrapiania wynosi ok. 3 godz. Podczas wkrapiania roztwór należy chłodzić. Lepkość roztworu wzrasta i powstaje żel. Wtedy wkrapla się jeszcze 150 ml alkoholu — lepkość roztworu maleje i wytrąca się osad, który po zatrzymaniu mieszadła opada na dno. Całkowity czas wkrapiania alkoholu wynosi ok. 6 godz (4).

Otrzymany osad sący się na lejku sitowym przez płótno, przemywa 8 razy alkoholem, następnie suszy się w suszarce próżniowej pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 30°. Wydajność ok. 26 g.

Otrzymany chlorowany polichlorek winylu jest białym, bezpostaciowym, puszystym proszkiem bardzo silnie elektryzującym się. Produkt rozpuszcza się dobrze w bezw. acetonie, octanach, chlorku etylenu, chlorku metylenu, chlorobenzenie.

U w a g i

1. Chlorowany polichlorek winylu powinien zawierać 62—66% chloru (polichlorek winylu — $(\text{CH}_2-\text{CH})_4$ — zawiera 56,5% chloru, polichlorek winylidenu 73% chloru). Chlorowany polichlorek winylu posiadający ilość chloru w granicach podanych jest rozpuszczalny w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach. Chlorowany polichlorek winylu zawierający chloru poniżej 62% lub powyżej 66% jest równie rozpuszczalny jak niechlorowany, wyjściowy polichlorek winylu.

2. Czerochloroetan jest związkiem toksycznym, wywołującym bóle głowy. Proces chlorowania należy prowadzić pod wyciągiem. Przy rozpuszczaniu polichlorku winylu w czerochloroetanie należy zwracać uwagę aby nie tworzyły się grudki, ponieważ przechodzą one bardzo powoli do roztworu.

3. Czas chlorowania w dużej mierze uzależniony jest od szybkości przepuszczania chloru. Przy szybkim przepuszczaniu chloru, należy zwrócić uwagę na bardzo staranne mieszanie.

4. Podczas wytrącania chlorowanego polichlorku winylu szybkie mieszanie i dobre chłodzenie warunkują otrzymanie drobnego proszku. Stosuje się mieszadło i 2 000—3 000 obr/min.

Metody otrzymywania. Metodę otrzymywania chlorowanego polichlorku podał Porejko¹ oraz Drinberg².

L i t e r a t u r a

1. *Praca zbiorowa*: Preparatyka organiczna, PWT. Warszawa 1954, str. 962.
2. *Drinberg A. J.*: Technologia substancji błonotwórczych (tłum. z ros.). PWT. Warszawa 1953.

69. Tworzywo piankowe z polichlorku winylu

Opracował J. Krzywicki

Odczynniki

Polichlorek winylu (PCW-70) (1)	400 g
Fosforan krezylu, techn.	220 g
Dwunitryl kwasu azo-izomasłowego,	
cz. 40 g	
Dwunitryl kwasu azo-hydroben-	
zoesowego, cz.	15 g
Stearynian wapniowy, cz.	11 g

Aparatura

Moździerze porcelanowe
Formy stalowe (2)
Prasa (3)

Z surowców, których ilości (4) podane są w tabl. II-1 należy sporządzić cztery pasty, dokładnie rozcierając w moździerzu (5) składniki zgodnie z podaną kolejnością.

Tablica II-1

Skład past z polichlorku winylu

Nazwa składnika	Ilość cz. wag.			
	I	II	III	IV
Fosforan krezylu	40	60	60	60
Dwunitryl kwasu azo-izomasłowego	15	15	10	—
Dwunitryl kwasu azo-hydrobenzo-	—	—	—	15
esowego	2	3	3	3
Stearynian wapniowy	100	100	100	100
Polichlorek winylu				

Jednolite pasty przenosi się do form, wypełniając całkowicie gniazda i pozostawia w temp. pokojowej na okres 24—46 godz. Następnie formy przykrywa się i umieszcza na 20 min w prasie ogrzanej do temp. 170°, stosując ciśnienie 400 kG/cm² (powierzchni formy). Po upływie tego czasu prasę szybko chłodzi się do temperatury pokojowej, wyjmuje formy i usuwa z nich tworzywo.

W celu zwiększenia ekspansji gazów należy ogrzewać kształtki w wodzie, podnosząc jej temperaturę, poczynając od pokojowej do 80° w ciągu 1/2 godz.

U w a g i

1. PCW-70 jest produktem krajowym, lecz można go zastąpić dowolnym polimerem chlorku winylu, wykazującym podobne własności.

2. Płaskie formy z kwasoodpornej płyty stalowej z gniazdami (np. o wymiarach 100 × 100 × 10 mm), szczelnie przykrywane dokładnie doszlifowanymi płytkami z tej samej stali.

3. Prasa zaopatrzona w urządzenia do ogrzewania (170°), chłodzenia (temperatura pokojowa) i stosowania podanego nacisku 400 kG/cm^2 .

4. Konieczne ilości past należy obliczyć na podstawie ich ciężaru właściwego oraz objętości gniazd formy.

5. Większe ilości (kilkaset gramów) składników stałych należy wymieszać w ciągu 12 godz w porcelanowym młynku i następnie utrząć w moździerzu ze zmiękczaczem.

Literatura

1. Berlin A. A.: Osnovy proizvodstva gazonapólnennych plastmass i elastomerow, Goschimizdat, Moskwa 1954, str. 94—98.

70. Zmiękczone polichlorek winylu do wytłaczania

Opracował J. Lindeman

Odczynniki		Aparatura
Polichlorek winylu	1600 g	Naczynie emaliowane 3 l
Ftalan butylu	400 g	Moździerz
Fosforan krezylu	400 g	Walce laboratoryjne z frykcją, ogrzewane parą
Stabilizator		Zlewka 1 l
(p-amylofenolan lub stearynian ołowiawy) (p. prep. 7)	48 g	

W zlewce poj. 1 l miesza się 400 g (1,4 mola) ftalanu butylu i 400 g (1,1 mola) fosforanu krezylu. Do moździerza odważa się następnie 48 g stabilizatora (p-amylofenolan lub stearynian ołowiawy) i rozciera starannie z 50 g przygotowanej uprzednio mieszaniny zmiękczaczy (1). Mieszaninę z moździerza przenosi się do naczynia emaliowanego poj. 3 l miesza z resztą (750 g) zmiękczacza i 1 600 g (25 moli) polichloroku winylu (2, 3). Masę pozostawia się na 24 godz (tzw. dojrzewanie).

Homogenizację pasty przeprowadza się na walcach laboratoryjnych po ustaleniu temperatury przedniego walca 120° i tylnego 130° . Przygotowaną mieszaninę polichloroku ze stabilizatorem i zmiękczaczymi wrzuca się stopniowo w szczelinę pomiędzy obracającymi się walcami (1—1,5 mm) i plastyfikat oblepiający walce kilkakrotnie rozcina nożem z blachy mosiężnej, składa i wrzuca w szczelinę. Czas potrzebny do otrzymania jednolitej masy ustala się doświadczalnie obserwując wygląd plastyfikatu (4). Pod koniec walcowania szczelinę pomiędzy walcami zmniejsza się do 0,3—0,4 mm, aby otrzymać folię tej grubości. Arkusz rozcina się i zdejmuję z walców, a po ochłodzeniu kraje na paski szerokości 2—3 cm.

Otrzymuje się ok. 2 400 g produktu.

U w a g i

1. Izomer orto-fosforanu krezyłu jest toksyczny i z tego względu fosforanu krezyłu nie wolno stosować do otrzymywania zmiękczaczy przeznaczonych na wyroby stykające się ze skórą lub produktami spożywczymi (paski do zegarków, zabawki, folia na opakowanie środków spożywczych itd.). Zamiast fosforanu krezyłu należy użyć ftalanu 2-etylocykloheksyloвого. Również trujący jest stabilizator ołowiany, można go zastąpić dwufenylo-tiomocznikiem, stearynianem wapniowym lub rycynoleinianem cyny.

2. Należy stosować polichlorek winylu o liczbie Fikentschera 65—75 (p. niżej).

3. Aby otrzymać plastyfikat biały lub zabarwiony do polichloroku winylu dodaje się, przed zmieszaniem go ze zmiękczaczy, odpowiednio dwutlenek tytanu (30 g) lub specjalny pigment do PCW (pigmenty plastolowe, pigmenty PV i inne⁴). Dokładne wymieszanie pigmentu z polichlorkiem winylu najłatwiej jest osiągnąć w młynku kulowym (w ciągu 1—2 godz.).

4. Zarówno za krótki jak i za długi czas walcowania jest szkodliwy. W obu przypadkach produkt jest niejednorodny ze smugami i grudkami.

L i t e r a t u r a

1. Franta I., Grundel F.: Polichlorek winylu (tłum. z czesk.) PWT. Warszawa 1955 r., str. 202.
2. Redfarn C. A., Allcot A.: Experimental Plastics for Students, Iliffe, London 1949, str. 59.
3. D'Alelio G. F.: A Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, J. Wiley. New York 1945, str. 67.
4. Garda Cz., Kasprzak Fr.: Barwienie tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa 1959, str. 52.
5. Wormald G., Spengeman W. F.: Ind. Eng. Chem. 44, 1104 (1952).

Oznaczenie liczby Fikentschera

Pomiędzy lepkością względną roztworu polimeru η_{wzgl} a stężeniem (c) istnieje zależność podana przez Arrheniusa:

$$\log \eta_{wzgl} = K \cdot c$$

(K — stała)

Bliższe badania wykazały, że zależność Arrheniusa spełniona jest tylko dla wąskiego zakresu stężeń i lepkości. Dokładniejsze równanie podał Fikentscher¹:

$$\log \eta_{wzgl} = \frac{75 k^2}{1 + 1,5 k \cdot c} + k \cdot c$$

gdzie:

c — stężenie, g/100 ml roztworu,

η_{wzgl} — lepkość względna roztworu o stężeniu c ,

k — stała niezależna od stężenia, charakterystyczna dla danego polimeru; stała jest równocześnie miarą średniego stopnia polimeryzacji.

Ze względu na to, że stała k obliczona z równania jest liczbą znacznie mniejszą od jedności, przyjęte jest podawać wartości $1000 \cdot k$.

Aby oznaczyć wartość k dla badanego polichlorku winylu w kolbie miarowej poj. 100 ml przygotowuje się 2,0-proc. roztwór polimeru w cykloheksanonie. Po całkowitym rozpuszczeniu się polichlorku mierzy się bezwzględną lepkość roztworu w cP przy użyciu wiskozymetrów Höpplera, Ostwalda lub Ubbelohde'a.

Lepkość względną η_{wzgl} otrzymuje się dzieląc lepkość roztworu w cP przez lepkość czystego rozpuszczalnika (oznaczoną lub odszukaną z tablic).

Aby uniknąć każdorazowego rozwiązywania równania kwadratowego, w załączonej tablicy² zestawiono wartości $1000 \cdot k$ dla stężeń od 0,5—4,0% obj. i dla lepkości względnej $z = 1,1$ —200. Thinius³ podaje wykres zależności $k = f(z : c)$.

Przykład. Roztwór polichlorku winylu w cykloheksanonie o stężeniu 2% obj. Lepkość oznaczona wiskozymetrem Höpplera wynosiła 8,8 cP, lepkość czystego cykloheksanonu 2,2 cP:

$$z = \frac{8,8}{2,2} = 4,0; \text{ z tablic odczytano dla } c = 2 \text{ i } z = 4: 1000 \cdot k = \underline{61,5}$$

Literatura

1. Fikentscher H.: Cellulosechem. 13, 58 (1932).
 2. Wilborn F.: Physikalische und Technische Prüfverfahren für Lacke, Berliner Union, Stuttgart 1953, str. 301, 801.
 3. Thinius K.: Analytische Chemie der Plaste. Springer Verlag, Berlin 1952, str. 27.
- Tablice do wyznaczania liczby Fikentschera — patrz str. 233—234

71. Masa do wypełniania uchwytów zaciskających

Opracował J. Lindeman

Odczynniki

Polichlorek winylu
Ftalan butylu
Olej mineralny

625 g
1840 g
625 g

Aparatura

Ugniataрка laboratoryjna
Taca stalowa lub miska emaliowana

Do małej ugniataarki laboratoryjnej Wernera-Pfleiderera wysypuje się 625 g (10 moli) polichlorku winylu i wlewa cylindrem miarowym 1740 ml (1840 g, 6,8 mola) ftalanu butylu. Po 1 godz mieszania zawartość ugniataarki pozostawia się w spokoju na 24 godz. Następnego dnia uruchamia się mieszadło i ciekłą gęstą masę ogrzewa w ciągu 2 godz do temp. 100°, dolewa 700 ml (625 g) oleju mineralnego o lepkości ok.

Tablice do wyznaczania liczby Fikentschera

$\begin{matrix} c \\ z \end{matrix}$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
1,1	27,5	18,0	14,2	11,4	9,7	8,6	7,6
1,2	40,2	26,9	21,0	17,6	15,2	13,5	12,2
1,3	50,0	33,6	26,5	22,0	19,4	17,3	15,6
1,4	57,3	38,9	30,9	26,0	22,7	20,3	18,4
1,5	63,5	43,5	34,5	29,1	25,6	22,9	20,9
1,6	69,0	47,3	37,8	31,9	28,0	25,2	23,9
1,7	73,7	51,0	40,6	34,5	30,3	27,2	24,8
1,8	78,2	54,0	43,1	36,7	32,4	29,1	26,5
1,9	82,1	56,8	45,4	38,8	34,2	30,8	28,1
2,0	85,7	59,3	47,3	40,6	35,8	32,3	29,5
2,2	91,9	63,8	51,0	44,0	38,3	35,0	32,0
2,4	97,4	68,0	54,4	47,0	41,0	37,5	34,2
2,6	102,3	71,6	57,7	49,6	43,3	39,7	36,3
2,8	106,9	74,6	60,3	51,7	45,9	41,5	38,1
3,0	110,9	77,1	62,8	53,6	47,5	43,0	39,5
3,5	118,8	83,0	67,7	58,1	51,2	46,8	42,8
4,0	125,4	88,2	71,5	61,5	54,7	49,8	45,7
4,5	131,2	92,5	75,0	64,6	57,4	52,2	48,0
5,0	136,3	95,9	78,1	67,3	59,9	54,4	50,1
5,5	140,7	99,0	80,6	69,7	62,1	56,5	52,0
6,0	144,5	102,0	83,1	71,8	64,0	58,2	53,7
6,5	147,9	104,6	85,5	73,7	65,7	59,8	55,2
7,0	151,2	106,9	87,5	75,4	67,3	61,2	56,6
7,5	154,1	109,0	89,2	77,0	68,8	62,6	57,9
8,0	156,8	111,0	90,7	78,4	70,2	63,9	59,1
8,5	159,4	112,9	92,1	79,7	71,4	65,1	60,2
9,0	161,9	114,7	93,5	80,9	72,5	66,1	61,2
9,5	164,0	116,3	94,9	82,2	73,6	67,0	62,1
10	165,8	117,7	96,2	83,4	74,6	68,0	62,9
11	169,4	120,4	98,4	85,5	76,4	69,7	64,4
12	172,8	122,9	100,5	87,3	78,1	71,3	65,7
13	175,9	125,2	102,5	89,0	79,6	72,7	66,9
14	178,8	127,2	104,2	90,5	81,0	74,0	68,0
15	181,5	129,1	105,8	91,9	82,3	75,2	69,1
16	183,9	130,8	107,2	93,1	83,5	76,2	70,2
17	186,0	132,4	108,6	94,2	84,6	77,2	71,3
18	187,9	134,0	109,9	95,3	85,7	78,2	72,4
19	189,7	135,5	111,2	96,4	86,7	79,2	73,4
20	191,4	137,0	112,5	97,5	87,7	80,1	74,4
22	194,7	139,7	114,6	99,4	89,5	81,8	76,1
24	197,8	141,1	116,5	101,2	91,1	83,3	77,5
26	200,7	143,2	118,1	102,8	92,5	84,6	78,6
28	203,4	145,2	119,6	104,1	93,6	85,7	79,6
30	205,8	147,1	121,0	105,3	94,7	86,7	80,5
32	208,0	148,9	122,1	106,4	95,7	87,6	81,4

$\begin{array}{c} c \\ z \end{array}$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
34	210,0	150,5	123,2	107,5	96,6	88,5	82,3
36	211,8	152,0	124,3	108,5	97,5	89,4	83,2
38	213,5	153,4	125,4	109,5	98,4	90,3	84,1
40	215,1	154,7	126,5	110,5	99,3	91,1	84,8
42	216,7	155,9	127,5	111,5	100,2	91,9	85,5
44	218,2	157,1	128,5	112,4	101,0	92,6	86,2
46	219,6	158,2	129,5	113,3	101,8	93,3	86,9
48	220,9	159,2	130,4	114,1	102,5	94,0	87,6
50	222,2	160,1	131,2	114,8	103,2	94,7	88,2
55	225,2	162,6	133,3	116,6	104,8	96,2	89,5
60	228,0	164,9	135,2	118,2	106,2	97,5	90,7
65	230,6	166,5	136,7	119,4	107,3	98,6	91,9
70	233,0	167,9	138,0	120,6	108,4	99,6	93,0
75	235,2	169,3	139,3	121,7	109,4	100,6	94,0
80	237,2	170,6	140,6	122,8	110,4	101,5	94,9
85	239,0	171,9	141,8	123,9	111,4	102,4	95,7
90	240,6	173,1	142,9	124,9	112,4	103,3	96,6
95	242,1	174,3	144,0	125,9	113,4	104,2	97,2
100	243,5	175,4	145,0	126,9	114,3	105,1	97,8
105	244,9	176,4	146,0	127,9	115,2	105,9	98,4
110	246,3	177,4	147,0	128,3	116,0	106,6	98,9
115	247,7	178,4	147,9	129,6	116,7	107,2	99,4
120	249,0	179,4	148,7	130,3	117,3	107,8	99,9
125	250,2	180,4	149,5	131,0	117,9	108,3	100,4
130	251,4	181,3	150,2	131,6	118,4	108,7	100,9
135	252,5	182,2	150,9	132,2	118,9	109,2	101,4
140	253,5	183,0	151,5	132,7	119,4	109,7	101,9
145	254,4	183,7	152,1	133,2	119,9	110,2	102,4
150	255,3	184,3	152,7	133,7	120,4	110,6	102,9
160	257,0	185,6	153,7	134,7	121,4	111,5	103,8
170	258,6	186,9	154,7	135,7	122,4	112,4	104,7
180	260,2	188,1	155,7	136,6	123,3	113,3	105,5
190	261,7	189,2	156,6	137,6	124,2	114,1	106,3
200	263,2	190,2	157,5	138,3	125,0	114,9	107,1

10° E (w temp. 20°) i zwiększa temperaturę w ciągu następnej 1 godz do 180°. W tej temperaturze stale mieszając utrzymuje się masę przez jeszcze 1 godz. Po stwierdzeniu w pobranej próbce, że masa jest jednorodna, gorącą zawartość ugniataarki wylewa się na tacę stalową lub do emaliowanego naczynia i pozostawia do ostygnięcia.

Wydajność ok. 2 kg.

Sprężysty żel topi się w temp. ok. 140—150° na ciecz o konsystencji gliceryny (1).

U w a g i

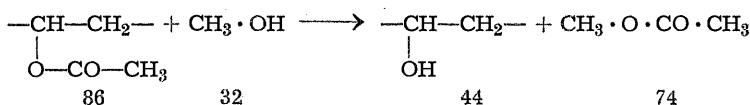
1. Masa służy jako czynnik przenoszący ciśnienie w uchwytach zaciskających różnego typu obrabiarek. W odróżnieniu od czynników cieplnych, jak oleje, gliceryna itd., żel z polichlorku winylu nie wycieka przez gwinty i tłoczki^{1, 2}.

Literatura

1. Świgoń St.: Uchwyty i przyrządy z masami zaciskającymi. PWT. Warszawa 1953.
2. Kościółek Z.: Zasady konstruowania uchwytów z masą plastyczną, Mechanik, 25, 313 (1952).

72. Polialkohol winylowy (alkoholiza polioctanu winylu)

Opracował J. Kwapiński



Odczynniki

Polioctan winylu	5 g
Alkohol metylowy	100 ml
Wodorotlenek potasowy, 1 n roztwór w metanolu	2,3 ml
Aceton cz.	100 ml

Aparatura

Kolba kulista 200 ml
Mieszadło
Lejek z dnem porowatym
Aparat do suszenia pod próżnią

W kolbie kulistej poj. 200 ml sporządza się 5-proc. roztwór polioctanu winylu w alkoholu metylowym i przy ciągłym mieszaniu dodaje się 2,3 ml 1 n roztworu wodorotlenku potasowego w metanolu (4% teoretycznej ilości potrzebnej do zmydlenia grup acetylowych). Po upływie ok. 0,5 godz masa reakcyjna żeluje, a następnie przechodzi w zawiesinę powstałego polialkoholu winylowego w metanolu. Zawiesinę pozostawia się do dnia następnego; powstaje zbity osad żelu, dokładnie oddzielony od cieczy. Po zdekantowaniu cieczy znad polialkoholu winylowego osad rozpuszcza się w wodzie i w celu oczyszczenia otrzymany roztwór wkrapla do 100 ml energicznie mieszanego acetonu. Wytrąca się biały, włóknisty osad. Po silnym wymieszaniu z acetonem osad odsącza się i odparowuje resztki acetonu pod próżnią.

Otrzymuje się ok. 2,4 g (ok. 95% wyd. teor.) produktu.

Próba na czystość polimeru. Po spaleniu uzyskuje się ok. 0,4% popiołu.

Oznaczanie stopnia polimeryzacji

Stopień polimeryzacji użytego do reakcji polioctanu winylu oraz otrzymanego polialkoholu winylowego oznacza się metodą Staudeingera, sto-

sując wiskozymetr Ostwalda do oznaczenia lepkości rozcieńczonych w temp. 20° roztworów polioctanu w acetonie oraz polialkoholu w wodzie.

Obliczenie stopnia polimeryzacji przeprowadza się wg uproszczonego wzoru:

$$\bar{P} = \frac{\frac{T}{t} - 1}{c} \cdot K$$

gdzie:

T — czas przepływu roztworu, sek,

t — czas przepływu rozpuszczalnika, sek,

c — stężenie polimeru, g na 100 ml rozpuszczalnika,

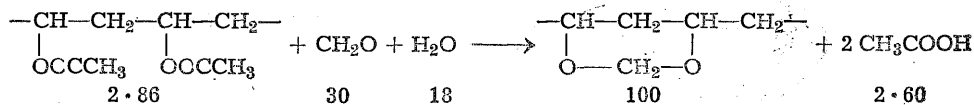
K — stała 1 wynosząca $2,6 \cdot 10^4$, jednakowa dla obu roztworów (polioctanu winylu w acetonie oraz polialkoholu winylowego w wodzie).

Literatura

1. Mc Dowell W. H., Kenyon W. A.: J. Am. Chem. Soc. (2, 415 (1940).
2. Schildknecht C. E.: Polimery winylowe (tłum. ang.) PWT. Warszawa 1956, str. 348.

73. Poliwiniloformal

Opracował J. Morawiec



Odczynniki

Polioctan winylu techn.	43 g
Kwas octowy lod.	80 ml
Formalina 36-proc.	36 ml
Kwas siarkowy stęż.	2 ml
Amoniak roztwór 1-proc.	500 ml

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 1 l
Chłodnica zwrotna
Mieszadło mechaniczne
Łaźnia wodna
Zlewka 1 l
Wkraplacz 500 ml
Lejek sitowy ϕ 12 cm

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i szybkoobrotowe mieszadło mechaniczne oraz termometr rozpuszcza się przy ciągłym mieszaniu (1, 2) 43 g (0,5 mola) polioctanu winylu w 84 g (80 ml; 1,4 mola) lod. kwasu octowego (3). Następnie do roztworu dodaje się 36 ml (40 g, 0,5 mola) 36-proc. formaliny, w której uprzednio rozpuszczono 2 ml (3,5 g, 0,045 mola) stęż. kwasu siarkowego i przy nie-

ustannym mieszaniu zawartość kolby ogrzewa się do temp. $75^{\circ} \pm 5$ przez 24 godz.

Następnie roztwór wlewa się do uprzednio przygotowanej zlewki zaopatrzonej w szybkie mieszadło (4) i wkrapla bardzo powoli i ostrożnie wodę. Najpierw ciecz staje się opalizująca, a następnie wytrąca się z niej produkt w postaci drobnych ziarenek. Osad odsąca się na lejku i przemywa kolejno 500 ml wody destylowanej, 500 ml 1-proc. roztworu amoniaku i w końcu 1 l wody destylowanej. W ten sposób przemyty osad suszy się w temp. 60° przez 12 godz.

Wydajność 20 g (80% wyd. teor.).

Wskazane jest przeprowadzenie analizy (5) gotowego produktu na zawartość grup acetylowych, wodorotlenowych i formalowych wg poniżej podanych metod analitycznych.

Oznaczanie grup acetylowych

W kolbie kulistej szlif. poj. 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 25—30 ml świeżo przedestylowanej pirydyny i następnie rozpuszcza się w niej odważoną na wadze analitycznej próbkę analizowanego produktu w ilości ok. 1,0 g. Następnie dodaje się 10—15 ml 0,5 n roztworu wodorotlenku potasowego. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia przez 2 godz na łaźni wodnej. Po ostudzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej dodaje się kilka kropel roztworu fenoloftaleiny i miareczkuje 0,5 n kwasem solnym. Zamiast miareczkować 0,5 n kwasem solnym można użyć go w nadmiarze i odmiareczkować 0,1 n wodorotlenkiem potasowym.

Obliczenie:

1 ml 0,5 n KOH = 0,0215 g grup acetylowych.

Oznaczanie grup wodorotlenowych

W aparaturze takiej samej jak do oznaczania grup acetylowych umieszcza się 25—30 ml świeżo przedestylowanej pirydyny, w której następnie rozpuszcza się odważoną na wadze analitycznej próbkę w ilości ok. 1 g. Do roztworu dodaje się następnie 0,5 ml przedestylowanego bezwodnika octowego. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 0,5 godz w temp. 115° na łaźni olejowej. Następnie chłodnicę zwrotną przepłukuje się 5 ml pirydyny, po czym w mieszaninie reakcyjnej odmiareczkowuje się kwas octowy pochodzący z hydrolizy nadmiaru bezwodnika octowego 0,5 n wodorotlenkiem potasowym wobec fenoloftaleiny. Jednocześnie należy wykonać ślepą próbę.

1 ml 0,5 n KOH = 0,0085 g grup wodorotlenowych.

Oznaczanie grup formalowych

W kolbie kulistej poj. 1 l umieszcza się ok. 2 g próbki analizowanego produktu, 125 ml 85-proc. kwasu fosforowego, a następnie 125 ml wody destylowanej. Po wymieszaniu zawartości kolby przeprowadza się destylację z parą wodną tak, aby ilość cieczy zawarta w kolbie pozostawała bez zmian. Odbiera się 500 ml destylatu i oznacza w nim zawartość formaldehydu (p. str. 398). Zawartość grup formalowych w produkcie określa się wg aldehydu mrówkowego na 100 g polimeru.

U w a g i

1. Do grupy poliacetali zaliczamy polimery otrzymane przez reakcję polialkoholu winylowego lub polioctanu winylu z różnymi aldehydami. Do acetalizacji stosuje się najczęściej aldehyd mrówkowy i masłowy.

2. W zależności od stopnia polimeryzacji rozpuszczanie trwa zazwyczaj ok. 0,5—1 godz.

3. Użycie kwasu octowego o mniejszym stężeniu powoduje zmniejszenie szybkości acetalizacji, a więc przedłużenie czasu trwania reakcji.

4. Przy stosowaniu miesadła wolnoobrotowego istnieje niebezpieczeństwo wytrącania się polimeru nie w postaci proszku. To samo zjawisko może wystąpić przy zbyt szybkim dodawaniu wody.

5. Formal o stopniu podstawienia rzędu 65% rozpuszcza się w acetonie. Przy zawartości grup acetalowych ok. 78—80% produkt rozpuszcza się w mieszaninie alkohol-benzen (1:4), a przy zawartości grup acetalowych powyżej 80%, tylko w takich rozpuszczalnikach, jak fenol, pirydyna, chlorowane węglowodory.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda opracowana została przez Uszakowa i Iwego¹. Cytowana jest również przez Schultza i Müllera² oraz Fitzhuga³. Poliwinylformal można także otrzymać przez syntezę octanu poliwinylowego z paraformaldehydem⁴ lub alkoholu poliwinylowego z formaliną².

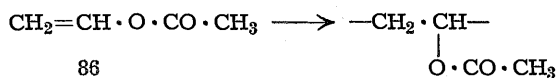
Synteza poliacetalu masłowego opisana została przez Uszakowa i współpracowników⁵.

Literatura

1. Uszakow S. N., Iw O. B.: *Ž. Prikl. Chim.* **19**, 853 (1946).
2. Schultz G., Müller G.: *Kunststoffe*, **42**, 298 (1952).
3. Fitzhugh A. F., Lavin E., Morrison G. O.: *J. Electrochem. Soc.* **100**, 351 (1953).
4. Uszakow S. N., Markow I. F., Chulina E. P.: *Chim. Prom.* **18**, 19 (1941).
5. Uszakow S. N., Arbuzowa I. A., Rostowski E. N.: *Žurn. prikl. chim.* **19**, 126 (1946).

74. Polioctan winylu (polimeryzacja emulsyjna)

Opracował J. Kwapiński



86

Odczynniki

Octan winylu (I)	10 g
Wodorowęglan sodowy	0,3 g
Petepon G (emulgator)	0,3 g
Nadsiarczan amonowy	0,1 g
Ałun amonowo-glinowy	0,75 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	100 ml
Chłodnica zwrotna	
Mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym	
Termometr 100°	
Łaźnia wodna	
Zlewka 500 ml	
Lejek z dnem porowatym	

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr, wprowadza się 10 g (0,12 mola) świeżo przedestylowanego octanu winylu (I) i 45 ml wody destylowanej, w której uprzednio rozpuszczono 0,3 g wodorowęglanu sodowego i 0,3 g emulgatora „Petepon G”. Osobno przygotowuje się roztwór 0,1 g (0,0005 mola) nadsiarczanu amonowego w 5 ml wody destylowanej. Zawartość kolby przy silnym mieszaniu ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 50°, a następnie dodaje roztwór nadsiarczanu amonowego (2). Reakcja jest egzotermiczna i po jej zapoczątkowaniu zawartość kolby należy chłodzić w celu utrzymania stałej temperatury (50°). Po upływie ok. 2 godz. temperatury zawartości kolby oraz łaźni wyrównują się, co wskazuje na zakończenie procesu polimeryzacji.

Zawartość kolby przelewa się do zlewki, rozcieńcza 120 ml wody destylowanej i dodaje 0,75 g ałunu amonowo-glinowego rozpuszczonego w ok. 25 ml wody destylowanej, zakwaszonej kwasem solnym (wobec papierka Kongo) przy intensywnym mieszaniu zawartości zlewki. Skoagulowany polimer odsącza się na lejku z dnem porowatym, przemywa czterokrotnie po 100 ml wodą najpierw ciepłą (temp. < 40°), a potem zimną i suszy się w temp. 50°.

Wydajność 9,5 g polioctanu winylu (ok. 95% wyd. teor.).

U w a g i

1. Handlowy octan winylu zostaje zabezpieczony przed samorzutną polimeryzacją przez dodanie odpowiedniego inhibitora. W celu usunięcia inhibitora monomer należy bezpośrednio przed procesem przedestylować (tw. 73°).

2. Roztwór inicjatora dodaje się do układu reakcyjnego dopiero po osiągnięciu właściwej temperatury polimeryzacji (50°) w tym celu, aby

uzyskać polimer o możliwie małym rozrzucie ciężarów cząsteczkowych. Wiadomo bowiem, że temperatura polimeryzacji jest parametrem poważnie wpływającym na stopień polimeryzacji polietenoidów. Z tego też względu konieczne jest dokładne regulowanie temperatury w czasie trwania procesu polimeryzacji.

3. Metoda oznaczania stopnia polimeryzacji (p. prep. 72).

Literatura

1. Ellis C.: The Chemistry of Synthetic Resins, Reinhold Publishing Corp. New York 1948, str. 1016.
2. Schildknecht C.: Polimery winylowe (tłum. z ang.) PWT. Warszawa 1956, str. 336.

75. Polimeryzacja blokowa metakrylanu metylu

Opracował J. Lindeman

Odczynniki

Metakrylan metylu	101 g
Polimetakrylan metylu (do wtrysku)	ok. 25 g
Wodorotlenek sodowy, 5-proc. roztwór w 20-proc. roztworze chlorku sodowego	200 ml
Nadtlenek benzoilu lub Wodoronadtlenek III-rz. butylu	
Azot lub dwutlenek węgla	z butli

Aparatura

Rozdzielacz	200 ml
Lejek ϕ 10 cm	
Kolba kulista	200 ml
Chłodnica zwrotna	
Łaźnia wodna	
Sita laboratoryjne	0,25—5 mm
Foremki szklane lub metalowe	
Autoklaw	

101 g (108 ml, 1 mol) techn. metakrylanu metylu wytrząsa się w rozdzielaczu poj. 200 ml z 20 ml 5-proc. roztworu wodorotlenku sodowego w 20-proc. roztworze wodnym chlorku sodowego. Górną warstwę oddziela się, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezowym i przesącza w lejku przez bibułę (1). W monomerze, z którego w opisany powyżej sposób usunięto inhibitor, rozpuszcza się 0,02—0,1 g (0,08—0,4 mmola) inicjatora — nadtlenku benzoilu lub 0,02—0,1 g (0,2—1 mmola) wodorotlenku III-rz. butylu (2). Po zupełnym rozpuszczeniu inicjatora roztwór przesącza się powtórnie przez bibułę. Mieszaninę należy użyć natychmiast do polimeryzacji (3). Przygotowane formy szklane lub metalowe napęnia się roztworem polimeru w monomerze. Roztwór taki można przygotować przez częściowe spolimeryzowanie monomeru lub przez rozpuszczenie polimeru w monomerze.

W tym celu przygotowany uprzednio roztwór monomeru z inicjatorem ogrzewa się w kolbie kulistej poj. 200 ml pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej do temp. ok. 80°. Zawartość kolby miesza się przez wytrząsa-

nie (4). Reakcja jest egzotermiczna i gdyby zawartość kolby zaczęła wrzeć, należy ją ochłodzić z zewnątrz wodą. W czasie ogrzewania lepkość stopniowo wzrasta; po 15—30 min mieszanina posiada konsystencję gliceryny. Kolbę chłodzi się w strumieniu bieżącej wody do temperatury pokojowej lub w przypadku konieczności przechowania preparatu trzyma się w lodówce (5).

Drugi sposób polega na dodaniu do monomeru, w którym rozpuszczono inicjator, rozdrobnionego i odsianego na sicie ($\varnothing < 1$ mm) polimetakrylanu metylu do wttrysku (6). Przy dodawaniu polimeru zawartość kolby należy mieszać, gdyż w przeciwnym razie ziarna zlepiają się na dnie i tworzą trudną do rozpuszczenia galaretowatą masę. Lepkość roztworu zależy od ilości dodanego polimeru, zazwyczaj wystarcza 15 g (0,15 mola) polimeru na 100 g monomeru.

Przy przygotowywaniu syropu trudno jest uniknąć zawieszenia w gęstej cieczy pęcherzyków powietrza. Aby je usunąć, kolbę umieszcza się w eksykatorze próżniowym, z którego kilka razy na przemian usuwa i wpuszcza się powietrze (7). Mniejsze pęcherzyki można usunąć również przez umieszczenie kolby w lodówce (8).

Syropem napełnia się przygotowane uprzednio formy szklane lub metalowe (9). Dalszą polimeryzację prowadzi się a) w suszarce lub b) w autoklawie.

Napełnioną syropem i zatopioną lub zamkniętą szczelnie formę wstawia się do suszarki lub termostatu i ogrzewa w temp. 40—45° aż do zupełnego utwardzenia (5—10 dni) (10). Po wyjęciu z form kształtki ogrzewa się w temp. 80° (2 godz na każde 10 mm grubości) dla usunięcia naprężeń wewnętrznych i następnie powoli chłodzi.

Napełnione syropem formy uszczelnia się folią celofanową, pozostawia w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej od pokojowej (w pobliżu kaloryfera, suszarki) aż do chwili gdy masa zżeluje.

Ustawianie pęcherzy nie jest w tej metodzie konieczne, gdyż pod zwiększonym ciśnieniem pęcherze powietrza rozpuszczają się i znikają. Formy umieszcza się następnie w autoklawie, wypiera z niego powietrze strumieniem dwutlenku węgla lub azotu z butli stalowej, wytwarza ciśnienie rzędu 2,5—10 at i ogrzewa do temp. 70—135° aż do zupełnego utwardzenia kształtki (7—10 godz). Autoklaw chłodzi się nie redukując ciśnienia.

U w a g i

1. Techniczny monomer metakrylanu metylu polimeryzuje po dodaniu inicjatora również bez uprzedniego usuwania inhibitora. Otrzymany polimer jest jednak żółtawo zabarwiony, a reakcja przebiega znacznie wolniej.

2. Ilość inicjatora zależy od wielkości formowanej kształtki; im większa objętość formy lub im większa grubość elementu, tym mniej dodaje się inicjatora (tym dłuższy czas polimeryzacji).

3. W zasadzie należy przygotować taką ilość roztworu monomeru z inicjatorem, jaka może być zużyta w ciągu jednego dnia pracy. W temp. 0° (w lodówce) roztwór polimeryzuje dopiero w ciągu kilkunastu dni.

4. Monomer jest palny i tworzy z powietrzem mieszaniny wybuchowe. Z tego powodu polimeryzację należy prowadzić na łaźni wodnej ogrzewanej krytą płytą elektryczną; znajdujące się w pobliżu palniki gazowe należy wyłączyć.

5. Syrop jest trwały w temp. 0° przez kilka tygodni. W temp. 20° w ciągu kilku dni tężeje w galaretowatą, a następnie twardą masę.

6. Im lepiej zmielony jest polimer, tym łatwiej i szybciej się rozpuszcza.

7. Pęcherzyki powietrza pozostawione w syropie mogą tworzyć w gotowym polimerze puste miejsca.

8. Obniżenie temperatury powoduje zwiększenie rozpuszczalności gazów w syropie.

9. Polimetakrylan przywiera do powierzchni metalu; aby temu zapobiec, należy stosować formy chromowane i starannie polerowane lub pokryć powierzchnię metalu cienką warstwą stearyny.

10. Przy polimeryzacji bloków o grubości większej niż 15 mm mogą się tworzyć w polimerze pęcherze gazu na skutek złego odprowadzania ciepła reakcji i miejscowego przegrzewania masy. Bloki takie należy formować metodą ciśnieniową (w autoklawie) lub przez stopniową polimeryzację kolejno nakładanych warstw syropu. Zupełnie szczelne formy szklane lub metalowe można ogrzewać przy polimeryzacji w łaźni wodnej — termostacie z mieszadłem. W suszarce wymianę ciepła pomiędzy formą a otoczeniem ułatwia zainstalowanie wiatraczka (wentylatorka) napędzanego silniczkiem elektrycznym.

11. Metodą polimeryzacji blokowej otrzymuje się z metakrylanu metylu płyty różnej grubości (szkło organiczne) oraz przygotowuje się bloki z zatopionymi modelami lub preparatami anatomicznymi.

Literatura

1. Spilner A. J.: *Modern Plastics*, 31 [3], 129 (1953).
2. Wright C. E.: *Modern Plastics*, October, 1951, str. 113.
3. Schildknecht C. E.: *Polimery winylowe*, PWT, Warszawa 1956, str. 205 i nast.

76. Kopolimeryzacja akrylanu metylu z octanem winylu

Opracował W. Trochimczuk

Odczynniki		Aparatura
Akrylan metylu	26,5 ml	Kolba kulista z trzema szyjami 1 l
Octan winylu	138 ml	Zestaw do destylacji pod normalnym ciśnieniem
Benzen cz.	200 ml	Mieszadło mechaniczne
Nadtlenek benzoilu cz.	1,24 g	Chłodnica zwrotna
Alkohol metylowy	500 ml	Termometr do 120°
Azot z butli		Lejek sitowy $\varnothing$ 12 cm
		Łaźnia olejowa
		Zlewka

Kolbę kulistą z trzema szyjami poj. 1 l zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną, termometr i sięgającą do dna kolby rurkę, umieszcza się w łaźni olejowej. Do kolby wlewa się 26,5 ml (25,8 g, 0,3 mola) akrylanu metylu (1), 138 ml (129 g, 1,5 mola) octanu winylu i 200 ml benzenu oraz dodaje się 1,24 g nadtlenku benzoilu. Przez rurkę wprowadza się do kolby powolny strumień azotu wolnego od tlenu i ogrzewa się zawartość kolby do wrzenia przez 20 godz.

Aby otrzymać roztwór kopolimeru dodaje się 500 ml alkoholu metylowego i oddestylowuje (2) benzen. Następnie roztwór polimeru przenosi się do zlewki i przy intensywnym mieszaniu mechanicznym wytrąca się polimer za pomocą wody.

Osad odsącza się na bibule w lejku sitowym, przemywa trzykrotnie wodą i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej.

Wydażność: ok. 140 g (ok. 90% wyd. teor.). Biały proszek, rozpuszczalny w alkoholu i w eterze (3).

U w a g i

1. Oba monomery przed użyciem należy oczyścić od inhibitorów przez rektyfikację (tw. octanu winylu 72—73°, tw. akrylanu metylu 79—82°).

2. Skład azeotropu: benzen 60,4% wag., alkohol metylowy 39,6% wag., tw. azeotropu 58°.

3. Kopolimer po zmydleniu może być użyty do impregnacji papieru dla nadania wodoodporności.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda opracowana została wg Azorlosa¹.

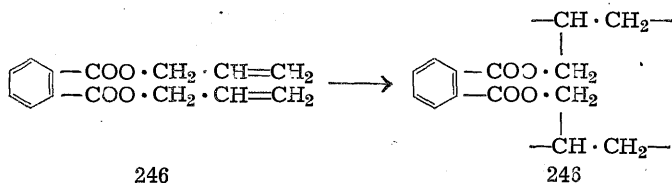
Ogólne wiadomości o otrzymywaniu i własnościach kopolimerów akrylanu metylu i octanu winylu podaje monografia Schildknechta².

Literatura

1. Azorlosa J. L.: pat. amer. 2 661 308.
2. Schildknecht C. E.: Polimery winylowe (tłum. z ang.). PWT. Warszawa 1956, str. 254.

77. Żywica poliestrowa (kontaktowa) z ftalanu allilu

Opracował W. Trochimczuk



Odczynniki

Ftalan allilu (p. prep. 13)	15 ml
Nadtlenek benzoilu cz.	0,84 g
Nadtlenek 1,1'-dwyhydroksy- cykloheksylowy-1,1' (2)	0,67 g
Naftienian kobaltowy, 6-proc. roztwór w benzenie	1,1 ml
Metakrylan metylu	
Trójchloroetylen cz.	
Wodorotlenek sodowy, roztwór 1-proc.	
Tkanina szklana 4 × 3750 mm ² (1)	
Azot z butli	

Aparatura

Zlewka 500 ml
Ampuła 30 ml
Parownica Ø 20 mm
Forma aluminiowa (szklana)
Łaźnia z lodem

A. Przygotowanie tkaniny szklanej

Z tkaniny szklanej typu J-221 (1) wycina się cztery prostokąty o wymiarach 50 × 75 mm, umieszcza się w zlewce poj. 500 ml i gotuje w wodzie destylowanej przez 0,5 godz. Po wysuszeniu poddaje się je działaniu trójchloroetylenowi przez 0,5 godz w temperaturze pokojowej (3) i gotuje następnie w 1-proc. roztworze wodorotlenku sodowego przez 5 min. Nadmiar ługu usuwa się przez mycie wodą destylowaną aż do zaniku odczynu alkalicznego wobec fenoloftaleiny.

Tak przygotowaną tkaninę suszy się w temp. 140° przez 0,5 godz.

B. Otrzymywanie prepolimeru (4)

Do ampuly poj. 30 ml, umieszczonej w łaźni z lodem, wsypuje się 0,84 g (0,0035 mola) nadtlenku benzoilu i wlewa 16,8 g (15 ml, 0,068 mola) świeżo przedestylowanego ftalanu allilu.

Ampułę przedmuchiwa się azotem nie zawierającym tlenu i zatapia. Po wyjęciu z łaźni, zawartość ampuły wstrząsa się aż do całkowitego rozpuszczenia się nadtlenu i polimeryzuje w temp. 80° przez 5 godz.

Otrzymany produkt ma wygląd gęstego, bezbarwnego oleju (5).

C. Otrzymywanie laminatu poliestrowego

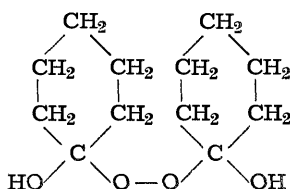
Po ochłodzeniu wstępny produkt polimeryzacji miesza się dokładnie w parownicy z pastą otrzymaną przez ostrożne ucieranie 0,67 g (0,003 mola) nadtlenu 1,1'-dwyhydroksycykloheksylowego-1,1' z 2,25 g (2,5 ml, 0,043 mola) metakrylanu metylu nie zawierającego inhibitora (6). Następnie dodaje się 1,1 ml 6-proc. roztworu naftenianu kobaltowego w benzenie (7).

Przygotowaną uprzednio tkaninę szklaną nasycy się dokładnie polymerem, umieszcza się w prostokątnej formie aluminiowej (lub szklanej) o wymiarach odpowiadających wielkości kawałków tkaniny, przyciska płytką aluminiową (szklaną) lekko obciążoną i pozostawia w temperaturze pokojowej (ok. 20°) przez 60 godz (8).

Otrzymany produkt jest przezroczysty, lekko żółtawy, odznacza się znaczną wytrzymałością mechaniczną, jest nierozpuszczalny i nietopliwy.

U w a g i

1. Tkanina szklana techn. I-221, jednokierunkowa, produkcji krajowej.
2. Nadtlenek 1,1'-dwyhydroksycykloheksylowy-1,1'



3. Postępowanie to ma na celu usunięcie szlichty przedzalniczej.
4. W przypadku otrzymania polimeru w formie galarety, można go rozpuścić w metakrylanie metylowym (konsystencja gęstego syropu) i dalej postępować jak poniżej. Polimer posiada wolne wiązania podwójne.
5. W przypadku użycia odczynników nie odpowiadających czystością czystościom podanym, nie otrzyma się właściwego produktu i w konsekwencji laminat nie uda się.
6. Metakrylan metylu czyszcza się od inhibitora przez destylację przy użyciu kolumny rektyfikacyjnej.

7. Naftienian kobaltawy powinien być czysty.

8. W celu uzyskania wyższej wytrzymałości mechanicznej laminat ogrzewa się w temp. 70° przez 12 godz.

Metody otrzymywania. Metoda przygotowania tkaniny szklanej została opracowana wg Nowalińskiego i in.¹ — otrzymywanie prepolimeru i laminatu przez Trochimczuka².

Nadtlenek 1,1'-dwyhydroksycykloheksylowy-1,1' można otrzymać metodą Milasa i współprac.³, naftienian kobaltawy wg Drinberga⁴ (p. prep. 33, jednak zamiast benzyny lądowej należy użyć benzeny).

Ogólne informacje o syntezie i własnościach żywic poliestrowych podaje monografia Bjorkstena⁵.

Literatura

1. Nowaliński A., Dziembowski L., Kozłowski J.: Sprawozdanie z prac Instytutu Morskiego, Gdańsk 1958, str. 30.
2. Trochimczuk W.: Praca nieopublikowana.
3. Milas N. A., Harris S. A., Panagiotakos P. C.: J. Am. Chem. Soc. 61, 2430 (1939).
4. Drinberg A. J.: Technologia substancji błonotwórczych, PWT. Warszawa 1953, str. 185.
5. Bjorksten J.: Polyesters and their Applications, Reinhold Publishers Inc. New York 1956.

78. 2-Poliwinylopirydyna

Opracował T. I. Rabek

Odczynniki

Aparatura

2-Winylopirydyna cz. (p. prep. 23)	60 g	Kolba kulista 500 ml
Alkohol etylowy	170 g	Mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym
2,2'-azo-bis (izobutyronitryl) (porofor N) cz.	0,1 g	Termometr
Eter etylowy	1 kg	Chłodnica zwrotna
Palmitynian sodu	2 g	Łaźnia wodna
Nadsiarczan potasowy	0,1 g	Ampuła szklana do zatapiania 150 ml
III-rz. alkohol butylowy		Termostat o temp. 70°
Benzen cz.		Zlewka 4 l
		Lejek sitowy
		Suszarka próżniowa

A. Polimeryzacja w roztworze (produkt małowcząsteczkowy)

30 g (30,3 ml, 0,285 mol) świeżo przedestylowanej pod zmniejszonym ciśnieniem 2-winylopirydyny rozpuszcza się w 70 g (88 ml) alkoholu

etylowego, do którego uprzednio dodano 0,1 g 2,2'-azo-bis-(izobutyronitrylu). Roztwór wlewa się do ampuly szklanej poj. 150 ml, którą ogrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem, aż do momentu gdy alkohol zacznie wrzeć. Następnie do ampuly doprowadza się czysty azot pozbawiony tlenu przez przemycie roztworem pirogalolu lub przepuszczany nad rozgrzаныmi opilkami miedzianymi w piecu do spalań, po czym ponownie usuwa się gaz przy użyciu próżni i zatapia ampulę. Tak przygotowany roztwór monomeru z inicjatorem polimeryzacji ogrzewa się w termostacie do temp. 70° przez 4—5 dni (1). Powstaje roztwór alkoholowy poliwinylopirydyny o dużej lepkości i lekko żółtym zabarwieniu. Po ostudzeniu otwiera się ampulę i przy silnym mieszaniu wylewa kroplami alkoholowy roztwór do dużej ilości wody (2—3 l). Poli 2-winylopirydyna wytrąca się w postaci żółtawego osadu, który dość trudno się sączy (2).

Po osączeniu surowy produkt suszy się w próżni w temp. nie przekraczającej 50°, po czym ponownie rozpuszcza się w alkoholu (80 ml). Roztwór alkoholowy wlewa się przy silnym mieszaniu do 1 l eteru etylowego. Polimer wytrąca się wówczas w postaci białego proszku. Oczyszczanie przez wytrącanie z roztworu alkoholowego powtarza się ponownie, następnie odsączony polimer suszy się w próżni w temp. 50°.

Wydajność ok. 25 g (83% wyd. teor.) preparatu, którego średni ciężar cząsteczkowy wynosi ok. 25 tysięcy (oznaczany wiskozymetrycznie).

B. Polimeryzacja w emulsji (produkt wielkocząsteczkowy)

2 g palmitynianu sodowego i 0,1 g nadsiarczanu potasowego rozpuszcza się w 70 ml wody destylowanej i w uzyskanym roztworze emulguje się 30 g świeżo destylowanej 2-winylopirydyny przez silne wytrząsanie lub mieszanie (3). Następnie w zamkniętym naczyniu w atmosferze beztlenowej (azot) ogrzewa się emulsję przy nieustannym wstrząsaniu przez 20 godz w temp. 50° (4). Polimer nie utrzymuje się w stanie zemulgowanym, ale koaguluje w postaci gąbczastej masy, dostatecznie twardej, aby można ją było pokruszyć na drobne ziarno. Pokruszony polimer gotuje się następnie w wodzie destylowanej przy nieustannym mieszaniu przez okres 48 godz, dopełniając odparowaną wodę, jeśli gotowanie wykonywać w otwartym naczyniu. Po wysuszeniu w suszarce próżniowej w temp. 50—70° wstępnie oczyszczony polimer rozpuszcza się następnie w 150 g III-rzęd. butanolu i po ewentualnym przesączeniu wlewa się kroplami przy nieustannym mieszaniu do 1000 ml benzenu. Produkt wytrąca się w postaci białego proszku, który suszy się następnie w próżni w temp. 50—70°.

Wydajność 20—25 g (70—85% wyd. teor.) produktu o średnim ciężarze cząsteczkowym rzędu 670 000 (oznaczony wiskozymetrycznie) (4).

U w a g i

1. Tlen jest silnym inhibitorem polimeryzacji. Bardzo ważne jest możliwie całkowite usunięcie tlenu ze środowiska reakcji. Z tego powodu azot z butli należy dodatkowo oczyścić od zawartego w nim tlenu, przepuszczając go przez alkaliczny roztwór pirogalolu lub przez ogrzane w piecu do spalań wióry miedziane. Odpompowanie ampuly polimeryzacyjnej ma na celu usunięcie tlenu z atmosfery nad roztworem monomeru. Można polimeryzować również w szczelnie zakorkowanej butelce (nie wolno używać korków gumowych).

2. W przypadku trudnego sączenia przez sączki osad polimeru można oddzielić od cieczy przez wirowanie w próbówce. Osadzony na dnie polimer daje się wówczas łatwo zdekantować.

3. Emulsje monomeru przy zastosowaniu mydła palmitynowego nie są zbyt trwałe ale powstają stosunkowo łatwo przez silne wytrząsanie na wstrząsarce lub przez mieszanie mieszadłem.

4. Polimeryzację można prowadzić w aparaturze szklanej bezciśnieniowej (stosując przepływ azotu, mieszadło mechaniczne uszczelnione hydraulicznie) lub w naczyniu zamkniętym (ampula, butelka) na wstrząsarce.

Literatura i sposoby otrzymywania p. prep. 23.

79. Polimeryzacja akrylonitrylu

Opracował J. Pieniążek

Odczynniki		Aparatura
Akrylonitryl	20 g	Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Siarczan żelazawy jednowodny	0,02 g	Chłodnica zwrotna
Kwas siarkowy stęż.	1 ml	Wkraplacz
Nadtlenek wodoru (perhydrol)		Lejek sitowy $\varnothing$ 70 mm
30-proc.	1 ml.	

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło i wkraplacz, wprowadza się 90 ml wody z rozpuszczonym 0,02 g siarczanem żelazawym i zakwaszonej 1 ml stęż. kwasu siarkowego. Po uruchomieniu mieszadła wprowadza się 20 g (0,34 mola) akrylonitrylu, po 1 min dodaje jeszcze 90 ml wody z dodatkiem 1 ml 30-proc. perhydrolu (1).

Mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 1 min, następnie mieszadło wyłącza się. Po mniej więcej 2 min zawartość kolby mętnieje i temperatura reagentów, wynosząca początkowo ok. 24°, wzrasta po upływie 40—60 min do ok. 45° (2). Zawartość kolby zostawia się jeszcze na przeciąg ok. 30 min.

Dla wytrącenia całej ilości polimeru dodaje się ok. 200 ml zimnej wody i uruchamia mieszadło dla rozbitcia wytrącającego się osadu.

Zawartość kolby sący się na lejku sitowym i przemywa trzykrotnie wodą destylowaną.

Otrzymany poliakrylonitryl suszy się w temp. 60° przez 10 godz i w temp. 100° przez 2 godz.

Wydajność 18 g (90% wyd. teor.).

Produkt jest białym proszkiem, rozpuszcza się jedynie w dwumetyloformamidzie.

U w a g i

1. Akrylonitryl jest bardzo silną trucizną; przy pracy z nim należy zachować jak najdalej idącą ostrożność.

Aparaturę do polimeryzacji należy umieścić pod wyciągiem.

2. Powodzenie reakcji zależy wyłącznie od czystości katalizatorów: siarczanu żelazawego i perhydrolu. W przypadku gdy reakcja zachodziłaby zbyt wolno, należy zwiększyć dwukrotnie ich ilość. Polimer po starym odmyciu monomeru nie jest toksyczny.

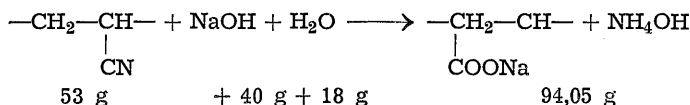
Metody otrzymywania. Polimeryzacja akrylonitrylu opisaną metodą opracowaną była przez Coovera¹, opisali ją także Hunyar i Reichert². Sommerskog³ stosuje do polimeryzacji układ inicjujący złożony z nadsiarczanu i pirosiarczynu potasu.

Literatura

1. Pat. amer. 2 503 249; pat. ang. 573 055; pat. amer. 2 436 926.
2. Hunyar A., Reichert H.: Faserforsch. u. Textilchemie, 5,1 (1954).
3. Sommerskog N.: Acta Chim. Scand. 1644 (1955).

80. Poliakrylan sodowy (hydroliza poliakrylonitrylu)

Opracowali R. T. Sikorski i J. Skwara



Odczynniki

Poliakrylonitryl	10 g
Wodorotlenek sodowy	
8-proc. roztwór	110 ml
Alkohol metylowy	250 ml

Aparatura

Kolba kulista 300 ml
Chłodnica zwrotna 6-kulkowa
Zlewka poj. 500 ml
Łaźnia olejowa

Do kolby kulistej, poj. 300 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wlewa się 110 ml (0,22 mola) 8-proc. roztworu wodorotlenku sodowego i wysypuje 10 g (0,2 mola) drobno sproszkowanego poliakrylonitrylu. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni olejowej do wrzenia (temp. łaźni ok. 100—110° przez ok. 13 godz).

Gdy roztwór odbarwi się i stanie się klarowny, przerywa się ogrzewanie, roztwór chłodzi się i wylewa do zlewki poj. 500 ml. Następnie zobojętnia się otrzymany roztwór 0,5 n kwasem solnym do pH ok. 8—8,2 wobec papierka uniwersalnego.

Poliakrylan sodowy wytrąca się z roztworu przez wlanie do zlewki 150 ml alkoholu metylowego. Otrzymany osad poliakrylanu sodowego odsącza się na lejku sitowym i przemywa alkoholem metylowym aż do zaniku chlorków w przesączu. Oczyszczony poliakrylan sodowy suszy się przez 48 godz na powietrzu (1).

Otrzymuje się 15,6 g poliakrylanu sodowego. Jest to biały proszek, rozpuszczalny w wodzie. Topi się z rozkładem.

U w a g i

1. Wolny kwas poliakrylowy otrzymuje się przez zakwaszenie 5-proc. wodnego roztworu poliakrylanu sodowego, równoważną ilością 10-proc. kwasu solnego. Wytrącony kwas poliakrylowy przemywa się wodą do zaniku chlorków w przesączu, a następnie suszy na powietrzu przez 48 godz.

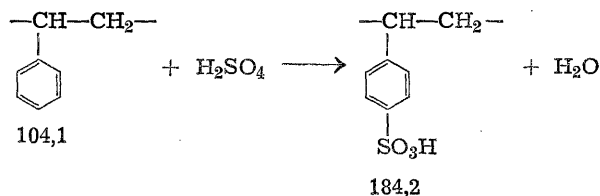
Metody otrzymywania. Opisana metoda jest modyfikacją metod opisanych przez Kerna¹ oraz Marka². Kwaśną hydrolizę poliakrylonitrylu opisuje Kudriacew³.

Literatura

1. Kern W., Fernow W.: J. Pract. Chem. **160**, 281 (1942).
2. Mark H., Fikentscher H.: pat. amer. 1 984 417 (1952).
3. Kudriacew G., Żarkowa M.: Ż. Priłk. Chim. **29**, 1103 (1956).

81. Kwas polistyrenosulfonowy

Opracował J. Lindeman



Odczynniki		Aparatura
Polistyren, granulki	20,8 g	Kolba kulista 500 ml
Kwas siarkowy stęż.	100 g	2 zlewki 1 l
Siarczan srebra	0,3 g	Łaźnia glicerynowa lub olejowa
Anionit	250 g	Kolumna szklana do wymiany jonowej
Wodorotlenek sodowy roztwór 6-proc.		Parownica $\varnothing$ 22 cm
1,51		

20,8 g (0,2 mola) polistyrenu (ziarno lub granulki do wtrysku) ogrzewa się w kolbie na łaźni glicerynowej w ciągu 5 godz w temp. 80—110° ze 100 g (1,0 mol) stęż. kwasu siarkowego, w którym rozpuszczono na ciepło 0,8 g (0,0026 mola) siarczanu srebra. Otrzymaną lepłą, brunatną masę, rozpuszcza się dodając stopniowo 700 ml wody. Rozpuszczenie ułatwia ogrzanie do temp. 80°. Prawie bezbarwny, przezroczysty roztwór uwalnia się od nadmiaru kwasu siarkowego na wymienniaczu jonowym. W tym celu w rurę szklaną o 30 mm, dług. 800 mm, zamkniętą u jednej strony korkiem gumowym z kranem szklanym, wsuwa się tampon z waty szklanej, a następnie wprowadza do rury zawieszinę ok. 250 g wymienniacza anionowego (1) w wodzie. Kolumnę należy wypełnić tak, aby pomiędzy ziarnami jonitu nie było pęcherzy powietrza. Przez złożę przesącza się w ciągu 1 godz 1500 ml 6-proc. roztworu wodorotlenku lub węglańu sodowego, a następnie myje wodą destylowaną aż do chwili, gdy wyciek z kolumny będzie obojętny wobec fenoloftaleiny (2). Na tak przygotowaną żywicę jonowymienną wprowadza się roztwór po sulfonowaniu. Prędkość przepływu reguluje się tak, aby wynosiła ona ok. 10 ml na minutę.

Po wprowadzeniu połowy ilości roztworu polielektrolitu kolumnę prze-mywa się małą ilością wody, powtórnie regeneruje 6-proc. roztworem wodorotlenku sodowego, myje wodą i przesącza pozostałą ilość roztworu. Połączone wycieki odparowuje się początkowo na łaźni wodnej, a następnie suszy w suszarce próżniowej (w temp. 50—60°) lub w eksykatorze nad stęż. kwasem siarkowym. Otrzymuje się jasno żółte płatki łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Wydajność 27 g (ok. 75% wyd. teor.) (3).

U w a g i

1. Można użyć dowolnego, słabo lub średnio zasadowego wymienniacza jonowego, np. Wofatyt MN, Amberlite IR4B, Anionit FDP i in.

2. Do odmycia ługu po regeneracji potrzeba dość dużej ilości wody ok. 20 l; nieco mniejsza ilość wystarcza w przypadku regeneracji sodą. Wodę można przepuszczać przez złożę szybciej niż alkalia (w ciągu 2—3 godz).

3. Preparat jest zanieczyszczony solą srebra. Dla usunięcia jonów srebra wyciek po pierwszej kolumnie przesącza się przez mały filtr wypełniony kationitem. Kationit (ok. 10 g), przemywa się uprzednio 150 ml 6-proc. kwasu solnego, a następnie myje wodą do uzyskania odczynu obojętnego wycieku wobec czerwieni metylowej.

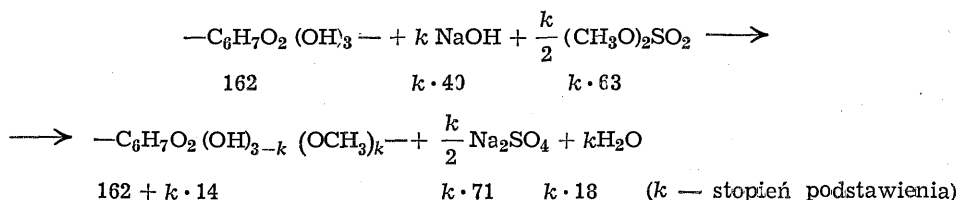
Metody otrzymywania. Podaną powyżej metodą sulfonował polistyren Neihof¹. Wg Signera i współpracowników² liniowy, rozpuszczalny sulfo-polistyren otrzymuje się przez działanie na polistyren kompleksem dioksanu i trójtlenku siarki.

Literatura

1. Neihof R.: J. Phys. Coll. Chem. 58, 916 (1954).
2. Signer R., Demagistri A., Müller C.: Makromol. Chem. 18/19, 139 (1956).

82. Metyloceluloza

Opracowali S. Paczwa i P. Penczek



Odczynniki

Bielony linters bawełniany	10 g
Siarczan metylu (na jedno metylowanie)	67 g
Wodorotlenek sodowy, roztwór 40-proc.	
(na jednometylowanie)	220 ml
Toluen (na jednometylowanie)	300 ml

Aparatura

Wysoka zlewka szklana	250 ml
Szkiełko zegarkowe	Ø 10 cm
Lejek sitowy	Ø 15 cm
Wirówka kwasoodporna	
Słój z doszlifowanym korkiem	500 ml
Wstrząsarka	
Lejek Schotta G1	
Suszarka próżniowa	
Kolba stożkowa	500 ml

10 g (0,06 mola) powietrzno suchego bielonego lintersu nawilża się w ciągu 1—1,5 godz parą wodną na lejku sitowym osadzonym na kolbie stożkowej, w której wrze woda. Linters nawilżony do ok. 30% zawartości wody (zawartość wody oznacza się przez ważenie przed i po nawilżeniu) umieszcza się w słoju zamkniętym doszlifowanym korkiem szklanym na 2 doby. Tak przygotowany linters umieszcza się w wysokiej zlewce szklanej, poj. 250 ml, w 150 ml 40-proc. roztworu wodorotlenku sodo-

wego i przykrywa się szkiełkiem zegarkowym. Po upływie 20 min część roztworu NaOH dekantuje się i uzupełnia odlaną ilość świeżym 40-proc. roztworem wodorotlenku sodowego. Po 1 godz, licząc od chwili pierwszego zanurzenia lintersu w roztworze NaOH, usuwa się z alkalicelulozy nadmiar ługu przez wyciskanie na lejku siłowym i odwirowanie w kwaso-odpornej wirówce aż do uzyskania ciężaru 45—50 g.

Odwirowaną alkalicelulozę zanurza się w uprzednio przyrządzonej mieszaninie metylującej, która składa się z 300 ml toluenu i 50 ml (67 g, 0,9 mola) siarczanu metylu (1). Metylowanie przeprowadza się w słoju z doszlifowanym korkiem. W ciągu pierwszych kilku godzin mieszaninę reakcyjną należy często wstrząsać, następnie pozostawia się ją w spokoju na noc. Po tym czasie sączy się mieszaninę reakcyjną przez lejek Schotta G1 i przemywa wrzącą wodą destylowaną (2) w ciągu 10—15 min. Po tym czasie produkt jest wystarczająco czysty; ewentualnie pozostałe resztki toluenu można usunąć przez gotowanie w wodzie w otwartej zlewce w ciągu ok. 10 min. Po wysuszeniu w suszarce próżniowej w temp. 80° otrzymuje się produkt nierozpuszczalny w wodzie zimnej, lecz tylko pęczniejący w niej. W celu utrzymania produktu rozpuszczalnego w wodzie należy powtórzyć eteryfikację kilkakrotnie.

Powtórna eteryfikacja. Mieszaninę po wyjęciu ze słoja, w którym przeprowadzano eteryfikację, wyciska się lub odwirowuje w celu usunięcia jak największej ilości cieczy i od razu zanurza się w 40-proc. roztworze wodorotlenku sodowego, a następnie powtarza się alkalizację i eteryfikację w sposób podany powyżej (3). Po pięciokrotnej eteryfikacji przeprowadzonej w podany sposób otrzymuje się rozpuszczalny w zimnej wodzie produkt o zawartości ok. 30% grup metoksyłowych (4).

U w a g i

1. Siarczan metylu powinien być świeżo przedestylowany pod zmniejszonym ciśnieniem. Jest on silnie trujący.

2. W zależności od stopnia eteryfikacji metylceluloza rozpuszcza się lub pęcznieje w wodzie zimnej, natomiast nie rozpuszcza się w gorącej wodzie.

3. Produktu przeznaczonego do powtórnej eteryfikacji nie należy przemywać wodą, ponieważ w przypadku przemycia wodą tworzą się w 40% wodorotlenku sodu grudki, przez co dostęp reagentów (wodorotlenku sodu i siarczanu metylowego) jest bardzo utrudniony.

4. Zawartość grup metoksyłowych (stopień podstawienia) oznacza się metodą podaną w podręczniku Bauera¹ wg przepisu Viëböcka i Schwapacha².

Metody otrzymywania. Opisany powyżej sposób otrzymywania metylcelulozy jest oparty na pracach Pacsu i współpracowników^{3,4}. W przemyśle do eteryfikacji celulozy stosuje się wyłącznie chlorek metylu pod

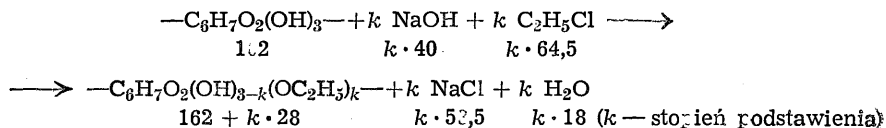
ciśnieniem^{5, 6, 7}. Szereg danych o właściwościach i otrzymywaniu metylocelulozy zawiera monografia Otta i Spurlina⁸. Laboratoryjne metody otrzymywania metylocelulozy są zestawione w monografiach Dorée⁹ oraz Heusera¹⁰. Wiele informacji na temat otrzymywania i właściwości eterów celulozy, a m. in. metylocelulozy, zawiera książka Rogowina i Szoryginy¹¹.

Literatura

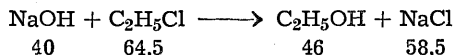
1. Bauer K. H.: Analiza związków organicznych, (tłum. z niem.) PWT, Warszawa 1957 r., str. 143.
2. Vieböck F., Schwappach A.: Z. analyt. Chem. **91**, 360 (1933).
3. Rebenfeld L., Pacsu E.: Textile Research J. **24**, 941 (1954).
4. Steele R., Pacsu E.: Textile Research J. **19**, 771 (1949).
5. BIOS 547.
6. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie: Urban und Schwarzenberg. München—Berlin 1954, T. 5, str. 170—171.
7. Kirk R. E., Othmer D. F.: Encyclopedia of Chemical Technology. The Interscience Encyclopedia. New York 1949, T. 3, str. 384.
8. Ott E., Spurlin H. M.: Cellulose and Cellulose Derivatives. Interscience Publishers. New York—London 1954, t. 2, str. 930—937.
9. Dorée Ch.: The Methods of Cellulose Chemistry. Chapman and Hall. London 1950, str. 313—317.
10. Heuser E.: The Chemistry of Cellulose. John Wiley and Sons. New York, London 1944, str. 379—391, 395.
11. Rogowin Z. A., Szorygina N. N.: Chimija celulozy i jejo sputnikow. Goschimizdat. Moskwa—Leningrad 1953, str. 460—477.

83. Etyloceluloza

Opracowali S. Paczwa i P. Penczek



Reakcje uboczne



Odczynniki

Chlorek etylu z butli 500 g
 Bielony linters bawełniany o wartości celulozy powyżej 98,5% 100 g

Aparatura

Zlewka 2 l
 Zlewka porcelanowa 5 l
 Autoklaw niklowany pojemności 5 l z mieszałem i łaźnią olejową, ciśnienie

Wodorotlenek sodowy, roztwór 50-proc.	1400 g	robocze do 50 kG/cm ² , ogrzewanie gazowe
Kwas mrówkowy 0,5%	500 g	Ugniataрка typu Wernera-Pfleiderera poj. 2 l ze stali kwasoodpornej
		Lejek sitowy z gęstą siatką kwasoodporną

Sporządzenie alkalixelulozy. 100 g (0,61 mola) powietrzno suchego białego lintarsu zadaje się w zlewce porcelanowej poj. 2 l, 1400 g (17,5 mola) 50-proc. wodnego roztworu wodorotlenku sodowego (17,5 mola). Po $\frac{1}{2}$ godz zawartość zlewki przenosi się do kwasoodpornej ugniataarki Wernera-Pfleiderera i miesza się przez 3,5 godz w temp. 30—40°. Uzyskuje się papkowatą dobrze roztartą masę, którą bez odciskania lub odwirowywania przeznaczają się do etylowania (1). Inny sposób przyrządzania alkalixelulozy polega na tym, że lintars zalewa się 50-proc. wodorotlenkiem sodowym wprost w ugniatarce; ten sposób wymaga bardzo silnej konstrukcji mieszadeł i osi, na których są one osadzone. Początkowo dodaje się 0,75 potrzebnej ilości wodorotlenku sodowego i z tą ilością miesza się przez 2,5—3 godz; resztę ługu dodaje się pod koniec alkalizowania.

Eteryfikacja. Alkalixelulozę ładuje się do autoklawu (2) poj. 5 l i wpuszcza się z butli 500 g (7,75 mola) chlorku etylu. Zawartość autoklawu miesza się przez cały czas za pomocą mieszadła kotwiczowego (30 obr/min).

Początkowo utrzymuje się temp. 90—100°, podnosząc ją stopniowo do 130°; ciśnienie wynosi 25—35 atm. Mieszanie trwa 12—14 godz.

Po zakończeniu mieszania wyłącza się ogrzewanie i redukuje ciśnienie, oddestylowując jednocześnie uboczne produkty reakcji: alkohol etylowy, eter etylowy i wodę. Jeszcze ciepłą masę reakcyjną wylewa się z autoklawu do wody przygotowanej uprzednio w 5 l porcelanowej zlewce.

Etyloceluloza tworzy porowate granulki, które następnie odsączają się na lejku sitowym wyłożonym gęstą siatką ze stali kwasoodpornej i przeemywa wodą. Dla lepszego odmycia większe grudki etylocelulozy należy rozetrzeć w porcelanowym moździerzu. Odmytą od alkali etylocelulozę zalewa się 0,5-proc. kwasem mrówkowym. Etylocelulozę pozostawia się na kilka godzin w tym roztworze, mieszając od czasu do czasu, i następnie odsączają się na lejku sitowym z siatką kwasoodporną.

Produkt przeemywa się wielokrotnie wodą destylowaną i suszy w temp. 80°.

Otrzymuje się 120 g etylocelulozy o zawartości ok. 47% etoksylowych (stopień podstawienia $\gamma = 2,40$) (3) i temperaturze mięknienia 135°.

U w a g i

1. W ten sam sposób sporządza się alkalicelulozę do otrzymywania karboksymetylocelulozy z lintersu, stosując 18-proc. wodorotlenek sodowy; otrzymaną papkę odwirowuje się do ciężaru równego 2,8—3-krotnej ilości użytej celulozy.

2. Autoklaw ze stali kwasoodpornej z wkładką z blachy niklowej; mieszadło kotwiczne i pionowe pręty polepszające mieszanie masy reakcyjnej; mieszadło i pręty są wykonane również ze stali kwasoodpornej i poniklowane. Autoklaw zaopatrzony w termometr (w gilzie z olejem) i manometr zanurzony jest w łaźni olejowej: ogrzewa się go palnikiem gazowym. (Należy uważać, aby smar z uszczelnienia wyprowadzenia wału mieszadła nie przedostawał się do mieszaniny reakcyjnej). Autoklaw ma dwa wyprowadzenia: jedno połączone z chłodnicą i odbieralnikiem dla wody i ubocznych produktów (alkoholu i eteru), a drugie — połączone z butlą z chlorkiem etylu.

3. Zawartość grup etoksylowych oznacza się metodą opisaną w podręczniku Bauera¹ wg przepisu Vieböcka i Schwappacha².

Metody otrzymywania. Podany sposób otrzymywania jest oparty na metodzie przemysłowej^{3,4}, opisanej także w wydawnictwach encyklopedycznych^{5,6} oraz na wzorowanym na tej metodzie opracowaniu laboratoryjnym⁷.

Inne metody różnią się od opisanej stężeniem ługu lub sposobem dodawania wodorotlenku sodowego w czasie eteryfikacji. Znane jest także etylowanie za pomocą siarczanu etylowego. Bardziej szczegółowe zestawienie metod otrzymywania etylocelulozy można znaleźć w monografiach^{8,9,10,11}.

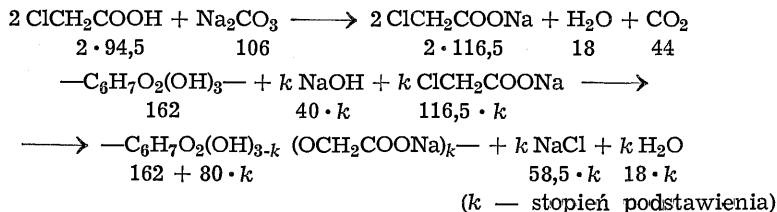
Literatura

1. Bauer K. H.: Analiza związków organicznych (tłum. z niem.). PWT. Warszawa 1957, str. 143.
2. Vieböck F., Schwappach A.: Z. analyt. Chem. **91**, 360 (1933).
3. BIOS 185.
4. FIAT 486.
5. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Urban und Schwarzenberg. München—Berlin 1954, T. 5, str. 176.
6. Kirk R. E., Othmer D. F.: Encyclopedia of Chemical Technology. The Interscience Encyclopedia. New York 1949, T. 3, str. 380.
7. Brojer Z., Ostaszewska I.: Otrzymywanie etylocelulozy — skala laboratoryjna. Instytut Tworzyw Sztucznych. Warszawa 1953 (praca nieopublikowana).
8. Rogowin Z. A., Szorygina N. N.: Chimija celulozy i jejo sputnikow, Goschimizdat. Moskwa—Leningrad 1953, str. 477—480.
9. Heuser E.: The Chemistry of Cellulose. J. Wiley and Sons, Chapman and Hall. New York—London 1944, str. 391—395.

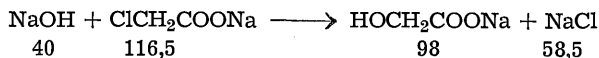
10. *Dorée Ch.*: The Methods of Cellulose Chemistry. Chapman and Hall. London 1950, str. 310—322.
11. *Ott E., Spurlin H. M.*: Cellulose and Cellulose Derivatives. Interscience Publishers. New York—London 1954, T. II, str. 913—930.

84. Karboksymetyloceluloza (sól sodowa)

Opracował P. Penczek



Reakcja uboczna:



Odczynniki

Kwas chlorooctowy	115 g
Bielona celuloza drzewna	150 g
Wodorotlenek sodowy (roztwór 36-proc.)	150 g
Węglan sodowy	100 g

Aparatura

Zlewka 750 ml
Wkraplacz 0,5 l
Mieszadło mechaniczne
Łaźnia z lodem
Ugniataрка kwasoodporna typu Wernera-Pfleiderera z płaszczem i z mieszadłem
Aparat ekstrakcyjny Soxhletta

Zlewkę poj. 750 ml wstawia się do łaźni z wodą i lodem i umieszcza się w niej 115 g (1,2 mola) kwasu chlorooctowego (1) oraz 170 ml wody. Następnie dodaje się, mieszając, ok. 90 g (0,85 mola) węglanu sodowego, porcjami po 20—25 g, przy czym wydziela się CO₂. Pod koniec dodawania sprawdza się pH roztworu i dodaje węglan sodowy porcjami po 2—3 g aż do uzyskania pH ok. 5.

150 g (0,92 mola) powietrzno suchej — rozwłóknionej (np. na młynku Eiricha) lub w postaci pyłu — bielonej celulozy drzewnej o zawartości α-celulozy 92—95% umieszcza się w kwasoodpornej ugniatarce chłodzonej zimną wodą (2). Następnie rozpoczyna się mieszanie i dodaje się 150 g 36-proc. roztworu wodorotlenku sodowego porcjami po kilka mililitrów. Po dodaniu całej ilości roztworu kontynuuje się mieszanie w ciągu 2 godz przy ciągłym chłodzeniu. W ciągu pierwszej pół godziny zmienia się kierunek obrotu mieszadeł co kilka minut, następnie zaś ustala się kierunek obrotu „do siebie” (tak aby się odbywało głównie rozcieranie),

a tylko co 20 min zmienia się kierunek obrotu na okres 3 min na przeciwny („od siebie” — na mieszanie). W celu obniżenia stopnia polimeryzacji produktu można przedłużać czas lub podwyższać temperaturę reakcji.

Eteryfikacja. Sporządzoną w powyżej opisany sposób alkalicelulozę zalewa się od razu w tej samej ugniatarce przygotowanym uprzednio roztworem chlorooctanu sodowego. W celu możliwie równomiernego rozprowadzenia roztworu chlorooctanu sodowego można go rozpylać strumieniem powietrza lub wkraplać przy ciągłym mieszaniu zawartości ugniataarki. Po dodaniu roztworu zamyka się ugniataarkę i ogrzewa się zawartość do 40—45°, stale mieszając. Mieszanie kontynuuje się w ciągu 2 godz, zmieniając kierunek obrotu mieszadeł jak przy sporządzaniu alkalicelulozy. Przed wyładowaniem produktu sprawdza się jego rozpuszczalność w wodzie i w razie potrzeby przedłuża się mieszanie o 0,5—1 godz. Otrzymuje się 600—620 g technicznej soli sodowej karboksymetylocelulozy w postaci szarawego lub żółtawego proszku o zawartości ok. 28% soli sodowej karboksymetylocelulozy i ok. 45% wody; na resztę składa się chlorek sodowy, węglan sodowy i glikolan sodowy; pH wynosi 8—10. Produkt ten nadaje się do wielu celów bez suszenia i oczyszczania.

Wilgotną sól sodową karboksymetylocelulozy suszy się na bibule w temp. 70°C, przesypując ją od czasu do czasu w celu uniknięcia zbrylenia. W razie potrzeby rozciera się produkt w młynku. Wydajność wynosi ok. 330 g.

Czysta sól sodowa karboksymetylocelulozy. 10 g wysuszonej technicznej karboksymetylocelulozy umieszcza się w gilzie ekstrakcyjnej aparatu Soxhletta i ekstrahuje się 60-proc. alkoholem etylowym tak długo, aż kropla alkoholu po ekstrakcji nie przestanie dawać po odparowaniu suchej pozostałości (3). W gilzie pozostaje sól sodowa karboksymetylocelulozy (4), którą suszy się i ewentualnie rozdrabnia tak samo, jak surowy produkt po eteryfikacji. Wydajność ok. 4,5 g.

Otrzymana czysta sól sodowa karboksymetylocelulozy ma stopień podstawienia $k = 0,60—0,75$ (5).

U w a g i

1. Kwas chlorooctowy ma silne działanie parzące, toteż przy wszystkich manipulacjach należy stosować odpowiednie środki ostrożności (gumowe rękawice i okulary). Skórę i ubranie poplamione kwasem chlorooctowym zmywa się roztworem węglanu sodowego.

2. Zamiast bielonej celulozy drzewnej można użyć krótko pociętych odpadków włókien wiskozowych, przy czym sposób otrzymywania jest taki sam; produkt odznacza się mniejszą lepkością i lepszą rozpuszczalnością w wodzie. Po uprzednim dokładnym spulchnieniu można także

użyć bielonego lintersu bawełnianego, jednak wówczas przy sporządzaniu alkalicelulozy stosuje się sposób opisany przy otrzymywaniu etylocelulozy. Produkt otrzymany z odpowiedniego gatunku lintersu ma wysoką lepkość w porównaniu z produktem uzyskanym z celulozy drzewnej.

3. Zastosowanie alkoholu o większym stężeniu powoduje zmniejszenie rozpuszczalności usuwanych soli, a więc przedłużenie czasu ekstrakcji, do czego przyczynia się także słabsze pęcznienie karboksymetylocelulozy w takim roztworze. Alkohol bardziej rozcieńczony powoduje zbyt silne pęcznienie i rozpuszczenie się produktu podczas ekstrakcji.

4. Inna nazwa karboksymetylocelulozy: kwas celulozoglikolowy. Ważniejsze nazwy handlowe: Tylose HBR, KZ, MGC, HB i in. (oznaczenia literowe wskazują na gatunek; niektóre inne kombinacje liter odnoszą się do metylocelulozy i oksyetylocelulozy) — firma Kalle (NRF); Courlose — Courtaulds (Anglia); Blanose — Novacel (Francja); CMC — Hercules Powder (USA); Glikocel — Zakłady Chemiczne „Pronit” w Pionkach. Poszczególne gatunki różnią się stopniem podstawienia, lepkością roztworów wodnych, zawartością wody i zanieczyszczeń, odczynem oraz postacią zewnętrzną.

5. Stopień podstawienia karboksymetylocelulozy można oznaczyć przez ekstrakcję surowego lub oczyszczonego produktu (po uprzednim wysuszeniu) 60-proc. alkoholem etylowym i przez następne oznaczenie zawartości sodu. Sód oznacza się z siarczanu sodowego przez spalenie uzyskanego produktu z dodatkiem kwasu siarkowego lub z węglanu sodowego powstającego przy spalaniu produktu (bez kwasu siarkowego), albo przez potencjometryczne miareczkowanie sodu kwasem nadchlorowym w lod. kwasie octowym¹; inna metoda polega na przeprowadzeniu soli sodowej karboksymetylocelulozy w nierozpuszczalną sól miedziową i oznaczaniu miedzi², lub w sól uranylową³; porównanie różnych metod oznaczania stopnia podstawienia karboksymetylocelulozy podano w kilku pracach^{4, 5}.

Zawartość soli sodowej karboksymetylocelulozy w technicznym i oczyszczonym produkcie oznacza się przez ekstrakcję zanieczyszczeń 60-proc. alkoholem etylowym.

Zawartość chlorku sodowego oznacza się przez miareczkowanie metodą Volharda po uprzednim wyekstrahowaniu alkoholem. Najlepszym sposobem oznaczania glikolanu sodowego w produkcie jest kolorymetryczna metoda z kwasem chromotropowym⁶.

Zawartość wilgoci oznacza się przez suszenie do stałego ciężaru w temperaturze 130°.

Metody otrzymywania. Podany sposób otrzymywania soli sodowej karboksymetylocelulozy jest oparty na metodzie przemysłowej⁷. Inne warianty tej metody są opisane w literaturze patentowej. Różnice między metodami stosowanymi w praktyce polegają na stosowaniu krystalicznego chlorooctanu sodowego zamiast roztworu, na różnej kolejności dżdawania ługu, kwasu chlorooctowego i chlorooctanu sodowego do celulozy, na prowadzeniu reakcji w zawiesinie w alkoholu alifatycznym⁸, a także na różnych rozwiązaniach aparaturowych⁹. Inne, niż opisana, metody oczyszczania karboksymetylocelulozy polegają na wytrącaniu kwasu celulozoglikolowego kwasem mineralnym z roztworu jego soli sodowej i na przemyciu w celu usunięcia domieszek rozpuszczalnych w rozcieńczonych kwasach¹⁰. Ekstrakcję 60-proc. alkoholem etylowym opisano w literaturze patentowej¹¹.

Wiadomości o własnościach, metodach otrzymywania i zastosowaniach karboksymetylocelulozy podane są w monografii o celulozie i jej pochodnych¹⁰, a także w szeregu artykułów^{12, 13}. Najobszerniejsze wiadomości o gatunkach i zastosowaniach karboksymetylocelulozy podają prospekty firm wspomnianych w uwadze⁽⁴⁾.

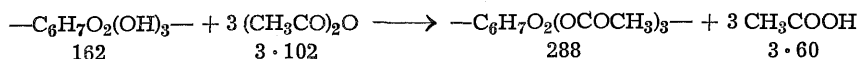
Literatura

1. Sideri N., Osol A.: J. Amer. Pharm. Assoc., Scient. Ed. **44**, 759 (1955).
2. Conner A. Z., Eyler R. W.: Analyt. Chem. **22**, 1129 (1950).
3. Francis C. V.: Analyt. Chem. **25**, 941 (1953).
4. Wilson K.: Svensk Papperstidn. **59**, 218 (1956).
5. Wurz E.: Oesterr. Chem. Ztg. **59**, 41 (1958).
6. Easterwood M.: Analyt. Chem. **29**, 961 (1957).
7. Traill D., Brown S.: FIAT, Final Report Nr 486 (1946).
8. Pat. amer. 2 517 577.
9. Hader R. N., Waldeck W. F., Smith F. W.: Ind. Eng. Chem. **44**, 2803 (1952).
10. Ott E., Spurlin H.: Cellulose and Cellulose Derivatives. New York 1954. t. II. str. 937.
11. Pat. franc. 1 037 737.
12. Hollabaugh C. B., Burt L. H., Walsh A. P.: Ind. Eng. Chem. **37**, 943 (1945).
13. Brown C. J., Houghton A. A.: J. Soc. Chem. Ind. (London) **60**, 245T (1941).

85. Octan celulozy (acetyloceluloza)

A. Trójoctan celulozy

Opracowali E. Maślowski i P. Penczek



Odczynniki

Linters bielony	20 g
Bezwodnik octowy	182,5 g
Kwas octowy lod.	323 g
Benzen	422 g
Kwas nadchlorowy 60-proc.	0,2 g
Octan sodowy	0,6 g

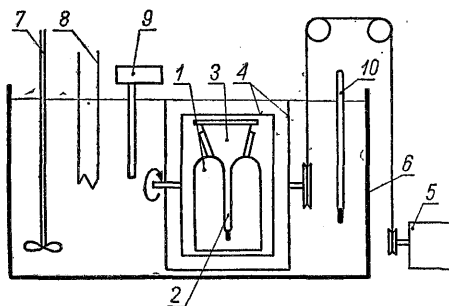
Aparatura

Acetylator (rys. II-11)
Kolba kulista z szeroką szyją 500 ml
Zlewka grubościenna 1 l
Probówki

W kulistej kolbie z szeroką szyją poj. 500 ml umieszcza się 20 g (0,12 mola) klimatyzowanego lintersu (1) i zalewa mieszaniną aktywującą: 285 g (271 ml, 4,75 mola) lod. kwasu octowego i 48,5 g (45 ml, 0,475 mola) bezwodnika octowego.

Kolbę wstawia się na 2 godz do termostatu o temp. 20°. Po upływie tego czasu zawartość kolby przenosi się do grubościennej zlewki poj. 1 l i za pomocą porcelanowej łopatkii odciska się 240 ml mieszaniny aktywującej (zmierzyc cylindrem miarowym).

Rys. II-11. Acetylator: 1 — słoik szklany poj. 1 l, 2 — 3 korek szlifowany, 4 — uchwyt metalowy, 5 — silnik napędzający, 6 — wanna termostatu, 7 — mieszadło, 8 — grzejnik nurnikowy, 9 — czujnik termoregulatora, 10 — termometr



Aktywowany linters wraz z pozostałą w nim mieszaniną aktywującą wprowadza się do acetylatora (rys. II-11) i zalewa uprzednio przygotowaną mieszaniną acetylującą w temp. 20° o składzie:

bezwodnik octowy	134 g (124 ml, 1,31 mola)
kwas octowy lod.	32,5 g (31 ml, 0,54 mola)
benzen	25,5 g (29 ml)
kwas nadchlorowy 60-proc.	0,2 g (0,23 ml)

Acetylator zamyka się szczelnie doszlifowanym korkiem i przymocowuje za pomocą gumowego paska do urządzenia obrotowego znajdującego się w termostacie. Acetylator powinien być całkowicie zanurzony w wodzie. Po umocowaniu acetylatora wprowadza się go w ruch obrotowy przez włączenie silnika elektrycznego. Temperatura termostatu podczas trwania procesu w pierwszej godzinie powinna wynosić 20°, a w następnych 35°.

Proces acetylowania prowadzi się tak długo, aż pobrana próbka rozpuści się w mieszaninie 90 cz. obj. chlorku metylenu i 10 cz. obj. alko-

holu metylowego (2). Czas trwania acetylowania wynosi 4—8 godz. zależnie od reaktywności lintersu.

Produkt reakcji ma postać bardzo silnie spęcznionych włókien stanowiących półprzezroczystą masę. Masę tę przenosi się do zlewki poj. 1 l, zalewa 150 ml benzenu i zobojętnia katalizator przez dodanie 5 ml 10-proc. roztworu octanu sodowego w lod. kwasie octowym. Po dokładnym wymieszaniu masy odciska się ciecz łopatką porcelanową, a otrzymane włókna jeszcze dwukrotnie przemywa 150 ml benzenu. Resztki benzenu po ostatnim płukaniu usuwa się przez wygotowanie włókien w wodzie destylowanej. Otrzymany włóknisty trójoctan celulozy płucze się jeszcze dużą ilością wody destylowanej i suszy w temp. 100°.

Wydajność 30 g (ok. 92% wyd. teor.).

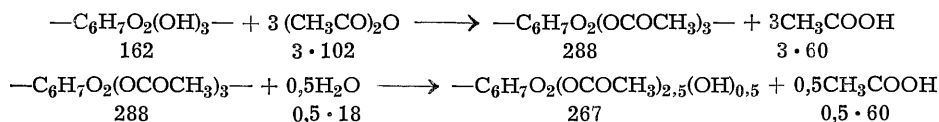
U w a g i

1. Linters klimatyzuje się przy 65% wilgotności względnej powietrza w temp. 20° w ciągu co najmniej 24 godz. Klimatyzowany w ten sposób linters zawiera ok. 75% wilgoci. Klimatyzację można przeprowadzić w eksykatorze nad nasyconym roztworem azotanu amonowego.

2. Próbkę pobiera się za pomocą porcelanowej łopatki po wyjęciu acetylatora z termostatu, po czym przemywa się je według powyżej podanego sposobu, stosując odpowiednio mniejsze ilości odczynników. Podczas pobierania próbek należy uważać, aby do mieszaniny reakcyjnej nie dostała się woda.

B. Octan celulozy i jego częściowa hydroliza

Opracowali M. Brejdygant-Miroslawska i P. Penczek



Odczynniki

Linters bielony	100 g
Bezwodnik octowy	300 g
Kwas octowy lod.	33,5 g
Chlorek metylenu	400 g
Kwas siarkowy stęż.	7,5 g

Aparatura

Słój z korkiem doszlifowanym	5 l
Kolba kulista z trzema szyjami	3 l
Chłodnica zwrotna	
Chłodnica destylacyjna	
Mieszanadło (czteroskrzydłkowe) ze stali kwasoodpornej	
Termostat wodny	
Lepkościomierz (rurka szklana o średnicy ok. 30 mm z dwiema kreskami odległymi o 15 cm i kulki stalowe o średnicy 3,2 mm)	

100 g (0,62 mola) rozwłóknionego i klimatyzowanego (1) lintersu umieszcza się w słoju poj. 5 l z doszlifowanym korkiem. Celulozę skrapia się 33,5 g (0,56 mola) kwasu octowego (2). Podczas skrapiania należy celulozę kilkakrotnie wymieszać, aby zapewnić równomierną aktywację.

Po rozpyleniu kwasu słoję wstawia się do suszarki, gdzie zachodzi aktywacja lintersu w ciągu 4 godz w temp. 55°, po czym celulozę oziębia się do temperatury pokojowej.

Aktywowaną celulozę przenosi się ze słoja do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 3 l, zaopatrzonej w termostat i wkraplacz i wkrapla stopniowo mieszaninę 300 g (2,94 mola) bezwodnika octowego, 400 g chlorku metylenu i 1 g stęż. kwasu siarkowego. Wkraplanie trwa ok. 30 min, przy częstym ręcznym mieszaniu. Kolba powinna być w tym czasie częściowo zanurzona w zimnej wodzie w celu zapobieżenia nadmiernemu wzrostowi temperatury na początku reakcji. Po wkropleniu mieszaniny acetylującej kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i umieszcza na łaźni wodnej utrzymując temp. 40°. Gdy celuloza częściowo się rozpuści, wkraplacz zastępuje się mieszadłem mechanicznym, które następnie się uruchamia. Przebieg acetylacji kontroluje się przez badanie jednorodności próbek i lepkości roztworu (3).

Gdy masa reakcyjna osiągnie pożądaną jednorodność i lepkość (4) zapoczątkowuje się hydrolizę przez dodanie 100 g wody destylowanej i 6,5 g stęż. kwasu siarkowego. Chłodnicę zwrotną zamienia się na chłodnicę destylacyjną i ogrzewa kolbę do 60°. Chlorek metylenu zawarty w masie częściowo oddestylowuje. Gdy pobrana próbka wykaże dobrą rozpuszczalność w acetonie, reakcja jest zakończona. Czas trwania hydrolizy wynosi 6—8 godz.

Po zakończonej reakcji roztwór zobojętnia się 40 ml nasyconego wodnego roztworu octanu sodowego. Po dokładnym wymieszaniu roztwór octanu celulozy wlewa się do otwartego naczynia zawierającego 4 l wody o temp. 80°. Następuje gwałtowne odparowanie resztek chlorku metylenu. Natychmiast po strąceniu produkt przenosi się do naczynia z gorącą wodą i ogrzewa do całkowitego odparowania chlorku metylenu, po czym płucze się zimną wodą aż do uzyskania obojętnego odczynu reakcji przesączu i suszy w temp. 100°.

Wydajność: 27 g częściowo zhydrolizowanego produktu
 $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{2,5}(OH)_{0,5}$.

U w a g i

1. Klimatyzację lintersu przeprowadza się w podobny sposób, jak przy otrzymywaniu trójoctanu celulozy. Linters powinien być szczególnie dokładnie rozwłókniony.

2. Kwas octowy należy bardzo dobrze rozpylić, np. za pomocą urządzenia podobnego do rozpylacza do perfum. Operację tę należy wykonywać pod wyciągiem w rękawicach gumowych i w masce gazowej.

3. Jednorodność próbek bada się pod mikroskopem (powiększenie 36-krotne); dopuszczalna jest obecność tylko nielicznych szczątków włókien. Lepkość określona czasem spadku kulki stalowej o średnicy 3,2 mm na drodze 15 cm w temp. 40° nie powinna być niższa niż 70 sek. Lepkość można w razie potrzeby zmniejszyć przez przedłużenie czasu acetylowania.

4. Czas acetylowania wynosi 4—9 godz zależnie od reaktywności użytego surowca celulozowego.

Metody otrzymywania. Opisane metody otrzymywania włóknistego trójoctanu celulozy w środowisku niejednorodnym¹ i dwu i pół octanu celulozy w środowisku jednorodnym², są adaptacją dla skali laboratoryjnej obecnie stosowanych procesów przemysłowych; niektóre z nich są dogodniejsze dla celów laboratoryjnych, np. acetylowanie w środowisku kwasu octowego³ zamiast bardzo lotnego chlorku metylenu.

W szeregu monografii i encyklopedii omówione są metody otrzymywania i własności octanów celulozy⁴⁻¹¹.

Literatura

1. FIAT Rept. Nr 713 „Cellulose Acetate Manufacture at Schering A.G. Berlin”.
2. BIOS Final Reports. Nr 185 „The Cellulose Plastics Industry in Germany”.
3. Malm C. J., Tanghe L. J., Laird B. C.: Ind. Eng. Chem. **38**, 77 (1946).
4. Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie. Urban Schwarzenberg. München-Berlin 1954, T. V, str. 182—198.
5. Champetier S.: Derivées cellulosiques, Dunod. Paris 1947, str. 174.
6. Kausch O.: Handbuch der Azetylcellulosen. Lehmanns Verlag. München 1933.
7. Dorée Ch.: The Methods of Cellulose Chemistry. Chapman & Hall. London 1950, str. 272.
8. Pummerer R.: Chemische Textilfasern, Filme und Folien. Enke Verlag. Stuttgart 1953, str. 483.
9. Boryniec A.: Technologia włókien sztucznych. PWT. Warszawa 1956, str. 248.
10. Ott E., Spurlin H.: Cellulose and Cellulose Derivatives. Interscience Publishers. New York—London 1954, t. II, str. 763.
11. Treiber E.: Die Chemie der Pflanzenzellwand. Springer-Verlag. Berlin 1957.

86. Tłoczywo do wtrysku i wytłaczania z octanu celulozy

Opracował J. Lindeman

Odczynniki

Aparatura

Octan celulozy (I)
Ftalan metylu

400 g
160 g

Walce laboratoryjne z frykcją ogrzewane parą

Fosforan krezyłu	10 g	Młynek udarowy
Olej rycynowy	2 g	Zlewka 2,5 l
Pigment lub barwnik (2)	1—5 g	Szkiełko zegarkowe ϕ 13 cm
		Zlewka 250 ml
		Łopatka porcelanowa

Do 400 g octanu celulozy umieszczonego w zlewce poj. 2,5 l dodaje się stopniowo, intensywnie mieszając łopatką, przygotowaną uprzednio w zlewce poj. 250 ml mieszaninę zmiękczaczy: 160 g ftalanu metylu, 10 g fosforanu krezyłu i 10 g oleju rycynowego. Pigment (2) miesza się z suchym octanem celulozy przed dodaniem do niego mieszaniny zmiękczaczy (3), natomiast barwniki rozpuszcza się lub rozciera ze zmiękcza-czami.

Zlewkę nakrywa się następnie szkiełkiem zegarkowym i masę pozostawia w spokoju na 24—48 godz. Po upływie tego czasu zawartość zlewki przenosi się na walce laboratoryjne ogrzane do temp. ok. 125—140°; szczelinę pomiędzy walcami reguluje się tak, aby wynosiła ona początkowo ok. 2 mm, a następnie, gdy nadtopiona gorąca masa zacznie oblepiać walce, szczelinę zmniejsza się do ok. 0,5 mm. Gdy masa stanie się dostatecznie jednorodna, zdejmuje się ją z walców nożem z blachy mosiężnej i chłodzi na powietrzu. Otrzymane arkusze rozdrabnia się w młynku udarowym (3) do proszku przechodzącego przez sito 0,1 mm (4).

Wydajność ok. 540 g.

U w a g i

1. Do wykonania preparatu należy użyć zhydrolizowanego częściowo trójoctanu celulozy (przep. 85) zawierającego ok. 40,3% grup acetylowych (dwu i pół octan celulozy).

2. Podane ilości pigmentu lub barwnika są przybliżone. Zależnie od rodzaju tworzywa, jakie pragnie się otrzymać (nieprzezroczyste, półprzezroczyste, silniej i słabiej zabarwione) dobiera się odpowiednie ilości pigmentu i barwnika.

Najczęściej stosowanym, silnie kryjącym pigmentem, jest biel tytanowa; można użyć również litoponu i innych pigmentów nieorganicznych (np. ultramarynę, tlenki żelaza itp.) lub organicznych trwałych w podwyższonej temperaturze. Do barwienia tłoczywa półprzezroczystego i przezroczystego używa się organicznych barwników rozpuszczalnych w alkoholu (rodaminę B, fiolet metylowy, oranż II itp.³).

3. Inne rodzaje młynków (np. tarczowy nie nadają się do rozdrabniania tworzyw termoplastycznych; na skutek tarcia materiał nagrzewa się, nadtapia i oblepia tarcze młynka⁴).

4. Tłoczywo nadaje się do formowania na wtryskarce lub wytłaczarce.

Metody otrzymywania. Tłoczywo można otrzymać również spęczniając wstępnie acetylocelulozę acetonem (metoda rozpuszczalnikowa)^{1, 2} i miesząc żel ze zmiękczacami w podgrzanym do temp. 30—40° gniotowniku Wernera-Pfeiderera. Homogenizację masy przeprowadza się na walcach najpierw w temp. 60—70°, a następnie (po odpędzeniu większej części acetonu) w temp. 140°.

Literatura

1. Redfarn C. A., Allcott A.: Experimental Plastics for Students Iliffe London 1949, str. 54—58.
2. D'Alelio G. F.: A Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins. J. Wiley New York 1943, str. 80.
3. Garda Cz., Kacprzak Fr.: Barwienie tworzyw sztucznych. PWT Warszawa 1959, str. 85.
4. Rumpf H.: Chemie Ing. Technik, 26, 46 (1954).

87. Tworzywa powłokowe z azotanu celulozy

Opracował R. T. Sikorski

Odczynniki

Azotan celulozy (nitroceluloza BK ₂ Z)	
	85 g
Zmiękczac gliptalowy (prep. 100)	12 g
Ftalan butylu	22 g
Fosforan krezylu	2 g
Octan etylu	35 g
Octan butylu	46 g
Alkohol butylowy	10 g
Ksylen, techn.	80 g
Toluen, techn.	10 g
Olej rycynowy, techn.	5 g
Żywica fenolowo-formaldehydowa, modyfikowana kalafonią	12 g
Biel cynkowa „biała pięczęć”	18 g
Czerwień żelazowa, techn.	5 g
Litopon cz.	30 g
Talk techn.	1 g
Kreda pławiona	10 g

Aparatura

3 zlewki 300 ml
3 zlewki 100 ml
3 zlewki 50 ml
Bagietka szklana ϕ 3 mm
Moździerz porcelanowy ϕ 25 cm

A. Lakier nitrocelulozowy

30 g azotanu celulozy (nitrocelulozy BK₂Z) wsypuje się do zlewki poj. 300 ml i dolewa kolejno 10 g octanu etylu oraz 18 g octanu butylu.

Zawartość zlewki miesza się dokładnie bagietką i po rozpuszczeniu nitrocelulozy do zlewki wlewa się 8 g ftalanu butylu. Po ok. 10 min mieszania do powstałego roztworu dodaje się przy ciągłym mieszaniu 4 g alkoholu butylowego i 30 g ksylenu. Gotowy lakier pozostawia się na kilka godzin do odstania (1), a następnie dekantuje się znad niewielkiej ilości osadu.

Otrzymuje się ok. 96 g lakieru nitrocelulozowego, bezbarwnego (2). Zawartość substancji stałej w roztworze ok. 20-proc.

Lakier wysycha przez parowanie w temperaturze pokojowej w ciągu ok. 10 min na „pyłosuchość” i przez 20 min całkowicie. Powłoki nitrocelulozowe odporne są na działanie czynników atmosferycznych, wody (3). Lakier stosuje się powszechnie do malowania drewna i metali zarówno w celach dekoracyjnych, jak i ochronnych.

B. Emalia nitrocelulozowa, podkładowa (4)

18 g nitrocelulozy wsypuje się do zlewki poj. 300 ml i rozpuszcza się w 12 g octanu etylu oraz 20 g octanu butylu w sposób opisany w preparacie A. Do gotowego roztworu dodaje się następnie 3 g alkoholu butylowego i 27 g toluenu. Osobno przygotowuje się w zlewce poj. 50 ml roztwór zmiękczacza. W tym celu 8 g żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem rycynowym, rozpuszcza się w temp. ok. 70° (na łaźni wodnej) w 10 g toluenu. Następnie do moździerza porcelanowego o średnicy ok. 25 cm wsypuje się 8 g bieli cynkowej i 1 g talku i dokładnie uciera przez ok. 15 min. Po możliwie jak najdokładniejszym roztarciu i wymieszaniu pigmentu z talkiem dodaje się do moździerza ok. połowy uprzednio przygotowanego, ostudzonego do temperatury pokojowej, roztworu zmiękczacza gliptalowego oraz 6 g ftalanu butylu. Po utarciu gęstej pasty, co trwa przynajmniej 2 godz (4), do moździerza dodaje się resztę, tj. ok. 8 g roztworu zmiękczacza gliptalowego i nie przerywając ucierania wlewa się w czterech porcjach spoiwo. Po dokładnym ostatecznym roztarciu i wymieszaniu emalię przelewa się do słoika i używa jako pierwszej warstwy powłokowej do pokrywania drewna i metali (5).

Otrzymuje się ok. 100 g emalii podkładowej nitrocelulozowej, białej (6, 7).

Emalia schnie na powietrzu przez parowanie w ciągu 10 min na „pyłosuchość”, a przez 25 min całkowicie. Stosuje się ją jako podkład pod emalie nitrocelulozowe (8).

U w a g i

1. Osad stanowią nierozpuszczalne włókienka celulozowe. Roztwór najlepiej przefiltrować przez gęstą tkaninę batystową lub odwirować na wirówce próbówkowej.

2. Lakier można zabarwić dodając roztwór odpowiedniego barwnika w acetonie.

3. Twardość lakieru można zwiększyć przez dodatek roztworu żywicy, np. kopalu, żywicy fenolowo-formaldehydowej, modyfikowanej kalfonią i gliceryną. Żywice dodaje się w ilości ok. 20% wag. w przeliczeniu na użytą nitrocelulozę.

4. Przez ręczne ucieranie w moździerz nie można nigdy otrzymać odpowiednio roztartych pigmentów i emalii.

5. W produkcji emalii nitrocelulozowych nie uciera się pigmentu bezpośrednio ze spoiwem, gdyż koloidalny roztwór nitrocelulozy źle zwilża pigmenty, zbyt lotne zaś rozpuszczalniki uległyby w trakcie ucierania odparowaniu. Dlatego wykonanie emalii dzieli się na następujące etapy:

- 1) przygotowanie spoiwa nitrocelulozowego,
- 2) przygotowanie pasty pigmentowej,
- 3) łączenie pasty pigmentowej ze spoiwem,
- 4) ewentualne wykończenie emalii (np. doprowadzenie do odpowiedniej rozlewności).

Spoiwo przygotowuje się wg zasad podanych przy opisie otrzymywania lakieru nitrocelulozowego. Zmiękcacz alkidowy rozpuszcza się w ksylenie w temp. 80° i stosuje na zimno. Pastę pigmentową przygotowuje się następująco: pigmenty uciera się możliwie najdokładniej w moździerzu (lub na rozcieracze walcowej) z ftalanem butylu, dodaje się uprzednio przygotowanego roztworu zmiękczacza alkidowego i dokładnie uciera. Pastę pigmentową łączy się ze spoiwem w zlewce lub garnku przez silne wymieszanie.

6. Emalia podkładowa stanowi pierwszą warstwę powłok nakładanych na podłoże (potem nanosi się powłoki międzywarstwowe, w końcu zewnętrzne, często też na emalię zewnętrzną nanosi się powłokę nitrocelulozową, lakierową).

7. Inne kolory uzyskuje się przez zastosowanie pigmentów. Np. pastę czerwoną otrzymuje się przez utarcie 7 g czerwieni żelazowej, 2 g talku, 6 g ftalanu butylu oraz 5 g ksylenowego roztworu zmiękczacza gliptalowego.

8. Emalię nitrocelulozową powierzchniową otrzymuje się w podobny sposób stosując następujące surowce:

a) Spoiwo nitrocelulozowe — 25 g azotanu celulozy rozpuszczonego w 14 g octanu etylu, 14 g octanu butylu oraz 2 g alkoholu butylowego i 9 g ksylenu.

b) Roztwór zmiękczacza gliptalowego: 8 g gliptalu modyfikowanego olejem rycynowym w 12 g ksylenu.

c) Roztwór żywicy fenolowo-formaldehydowej, modyfikowanej kalfonią: 4 g żywicy w 8 g ksylenu.

d) Pasta pigmentowa: 10 g bieli cynkowej uciera się z 7 g ftalanu butylu oraz z 16 g roztworu zmiękczacza gliptalowego.

33 g otrzymanej pasty uciera się z 10 g roztworu żywicy fenolowo-formaldehydowej oraz z 55 g spoiwa nitrocelulozowego.

Otrzymuje się emalię nitrocelulozową, białą, powierzchniową. Emalia schnie na powietrzu w czasie 15 min na „pyłosuchość” i przez ok. 30 min całkowicie. Powłoka jest błyszcząca i elastyczna o dobrej przyczepności, przede wszystkim do drewna, skóry i przedmiotów stalowych.

88. Guma twarda (ebonit)

Opracował J. Krzywicki

Odczynniki

Patrz tabl. II-2 (1)

Aparatura

Walcarka laboratoryjna (2)

Prasa wulkanizacyjna

Formy stalowe (3)

Ze składników wymienionych w tabl. II-2 (4) sporządza się przy użyciu walcarki laboratoryjnej (2) dwie mieszanki gumowe. Składniki te wprowadza się i obrabia w sposób podany w tabl. II-3. Otrzymane mieszanki pozostawia się na okres 24 godz i wyciąga z nich płyty o grubości dostosowanej do wysokości formy (3). Z otrzymanych płyt wycina się odpowiedniej wielkości kawałki mieszanki i wypełnia nimi formy (3, 5), uprzednio ogrzane do temperatury wulkanizacji (142°). Formy umieszcza

Tablica II-2

Skład mieszanek gumowych

Lp.	Nazwa składnika	Ilość cz. wag.	
		Mieszanka	
		Nr 1	Nr 2
1	Smoked sheets (kaczuk naturalny) I. gat.	100	90
2	Neopren GRT	—	10
3	Tlenek cynkowy, pieczęć zielona	10	10
4	Szpat ciężki	40	40
5	Pył ebonitowy	40	40
6	Tlenek żelazowy, techn.	3	3
7	Siarka, techniczna	50	50
8	Dwufenyloguanidyna, cz.	4	4
9	Dwusiarczek benzotiazolu, cz.	0,8	0,8
Razem		247,8	247,8

się w prasie wulkanizacyjnej i ogrzewa w ciągu 95 min w temp. 142°, stosując nacisk na formę 50 kG/cm². Po upływie podanego czasu wulkanizacji formy wyjmuje się z prasy i usuwa z nich wulkanizat.

Tablica II-3

Sposób sporządzania mieszanek *)

Rodzaj czynności i nazwa składnika	Mieszanki					
	Nr 1			Nr 2		
	I	II	III	I	II	III
Uplastycznianie kauczuku naturalnego	1	3	1	1	3	1
Uplastycznianie Neopranu	—	—	—	2	3	1
Łączenie obu kauczuków	—	—	—	1,2	2	3
Dodawanie napęniaczy	3,4 5,6	12	4	3,4 5,6	12	4
Dodawanie siarki	7	8	4	7	8	4
Dodawanie przyspieszaczy	8,9	3	4	8,9	3	4
Homogenizacja mieszanki	—	2	4	—	2	4
Ścinanie mieszanki z walców i wyciąganie płyty	—	3	4	—	3	4
*) I — Liczba porządkowa składnika w tabl. II-2. II — Czas obróbki na walcach w minutach. III — Rozstaw walców (szczelina) w mm.						

Zwulkanizowaną gumę poddaje się następującym badaniom:

Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie wg PN/C-89034.

Oznaczenie udarności za pomocą aparatu typu „Dynstat” wg PN/C-04242.

U w a g i

1. Składniki sypkie powinny być wysuszone i przesiane.
2. Walcarka laboratoryjna, np. o wymiarach walców 150 × 300 mm i namiarze 600—800 g.
3. Najbardziej praktyczne są płaskie formy stalowe o wymiarach przystosowanych do wycinania kształtek.
4. W tabl. II-2 podano recepturę laboratoryjną. Konieczną ilość mieszanki określa się na podstawie jej ciężaru właściwego i objętości form. Ciężar właściwy mieszanki można obliczyć, dzieląc sumę ciężarów składników przez sumę ich objętości.
5. Wnętrze ogrzanej formy należy przed jej wypełnieniem szybko powlec wodnym roztworem mydła.

89. Guma komórkowa

Opracował J. Krzywicki

Odczynniki

Aparatura

Patrz tabl. II-4 (1)

Walcarka laboratoryjna (2)

Prasa wulkanizacyjna

Formy stalowe (3)

Ze składników wymienionych w tabl. II-4 (1, 4) sporządza się przy użyciu walcarki laboratoryjnej (2) dwie mieszanki gumowe. Składniki te wprowadza się i obrabia w sposób podany w tabl. II-5 (5, 6). Otrzy-

Tablica II-4

Skład mieszanek gumowych

Lp.	Nazwa składnika	Ilość cz. wag.	
		Mieszanka	
		Nr 1	Nr 2
1	Smoked sheets (kauczuk naturalny I gat.	100	100
2	Regenerat kauczuku	10	10
3	Tlenek cynkowy, zielona pieczęć	5	5
4	Kwas stearynowy, techn.	2	2
5	Naftolen	5	5
6	Kalafonia	2,5	2,5
7	Kreda	40	40
8	Sadza P-1250	2	2
9	N-fenylo- β -naftyloamina, cz.	2	2
10	Merkaptobenzotiazol, cz.	1	1
11	Dwusiarczek dwumetylotiuramu, cz.	0,1	0,1
12	Siarka, techniczna	2,5	2,5
13	Dwuazaminobenzen, cz.	1	0,5
14	Wodorowęglan sodowy, cz.	—	2
Razem		173,1	174,6

mane mieszanki pozostawia się na okres 24 godz i wyciąga z nich płyty grubości ok. 4 mm (7). Z otrzymanych płyt wycina się odpowiedniej wielkości kawałki mieszanki i umieszcza je w formie (3, 7, 8), uprzednio ogrzanej do temperatury wulkanizacji (140°). Formy ogrzewa się w prasie wulkanizacyjnej w temp. 140°, w ciągu 12 min stosując nacisk na formę 40 kG/cm². Po upływie podanego czasu formy wyjmuje się z prasy i usuwa z nich wulkanizat.

Zwulkanizowaną gumę poddaje się następującym badaniom:

- 1) oznaczenie pozornego ciężaru właściwego metodą ważenia kształtek o znanej objętości, wyliczonej na podstawie wymiarów bryły,
- 2) oznaczenie trwałego odkształcenia względnego pod naciskiem 4 kG/cm² (9).

Tablica II-5

Sposób sporządzania mieszanek *)

Rodzaj czynności i nazwa składnika	I	II	III
Uplastycznienie kauczuku naturalnego	1	20	1
Dodawanie regeneratu i tlenku cynkowego	2,3	5	1,2
Dodawanie kwasu stearynowego i naftolenu	4,5	5	2
Dodawanie kredy z kalafonią i sadzy	6,7,8	10	2
Dodawanie przeciwutleniacza i przyspieszaczy	9,10,11	5	2
Dodawanie siarki i środków porotwórczych	12,13,14	10	2
Homogenizacja mieszanki i wyciąganie płyty		5	4
*) I — Liczba porządkowa składnika w tabl. II-4. II — Czas obróbki na walcach w minutach. III — Rozstaw walców (szczelina), w mm.			

U w a g i

1. Sypkie składniki powinny być wysuszone i przesiane.
2. Walcarka laboratoryjna, np. o wymiarach walców 150 × 300 mm i namiarze 600—800 g.
3. Formy stalowe z gniazdami o wymiarach 50 × 50 × 10 mm, przykrywane szczelnie płytami stalowymi.
4. W tabl. II-4 podano recepturę laboratoryjną. Konieczną ilość mieszanki określa się na podstawie jej ciężaru właściwego i objętości form. Ciężar właściwy mieszanki można obliczyć dzieląc sumę ciężarów składników przez sumę ich objętości.
5. Kauczuk należy uplastyczyć silnie chłodząc walce. Zmiękczacze i napelniacze wprowadza się w temperaturze nie przekraczającej 75° w kolejności podanej w tabl. II-5. Kredę rozciera się uprzednio z kalafonią.
6. Siarkę i środki spieniające dodaje się po ochłodzeniu walców i mieszanki do temperatury nie przekraczającej 45°.
7. Formy wypełnia się tylko do wysokości 4 mm. Wówczas wulkanizat powinien wykazywać pozorny ciężar właściwy ok. 0,5 G/cm³.
8. Wnętrze ogrzanej formy przed jej wypełnieniem należy szybko powlec roztworem mydła.
9. Do wykonania oznaczenia służą kształtki o wymiarach 50 × 50 mm i grubości nie mniejszej niż 6 mm.

Literatura

Ruciński J., Krzywicki J.: Przegląd Skórzany, 8, 173; 9, 210; 10, 238; 11, 260; 12, 287 (1955).

90. Guma piankowa z lateksu kauczuku naturalnego

Opracował J. Krzywicki

Odezynniki

Lateks kauczuku naturalnego 60-proc.
 Olej rycynowy, apteczny
 Olej parafinowy, biały, techn.
 Parafina, techn.
 Oleinian potasowy, cz.
 Kwas stearynowy, techn.
 Kazeina kwasowa, techn.
 Żelatyna, cz.
 Klej skórny, techn.
 Guma arabska
 N-fenilo- β -naftyloamina, cz. 1,25 g
 Siarka, cz. 14,0 g
 Tlenek cynkowy, zielona pieczęć 100,0 g
 Fluorokrzemian sodowy, cz. 100,0 g
 Wodorotlenek potasowy, cz. 25 g
 Formalina, 40-proc., cz. 10 g
 Amoniak, roztwór 25-proc. 35 g

Aparatura

Ubijarka piany, 1,5—2, l (4)
 Miłynek kulowy, 1,1—5 l
 2 kolby kuliste z trzema szyjami 250 ml,
 750 ml
 2 mieszadła mechaniczne
 2 chłodnice zwrotne
 Wkraplacz 250 ml
 2 zlewki 500 ml
 3 parownice 200 ml
 2 termometry 100—150°
 6 krystalizatorów 200 ml

Piankową gumę (1) z lateksu kauczuku naturalnego sporządza się ze składników wymienionych w tabl. II-6.

Tablica II-6

Składniki gumy piankowej

Lp.	Rodzaj składnika	Ilość g	Oдноśnik do „Uwag“
1	Lateks kauczuku naturalnego, 60-proc.	167,0	(2)
2	Wodorotlenek potasowy, cz. roztwór 25-proc.	0,4	
3	Formalina, roztwór 40-proc.	7,5—8,0	(3)
4	Zespół środków wulkanizujących (dyspersja wodna)	7,5	
5	Parafina, wodna emulsja	5,0	
6	Olej parafinowy, emulsja wodna	7,5	
7	Rycynolan potasowy, roztwór 25-proc.	2,0	
8	Tlenek cynkowy, dyspersja wodna	1,5	
9	Fluorokrzemian sodowy, dyspersja wodna	3,0	
Łączna masa całości		193,9 g	

Składniki wymienione w tabl. II-6 miesza się w sposób następujący:

W zlewce poj. 500 ml umieszcza się 167 g lateksu, dodaje — mieszając — 0,4 g 25-proc. wodnego roztworu wodorotlenku potasowego, po czym, nie przerywając mieszania, wkrapla 40-proc. formalinę (3). Następnie kontynuując mieszanie wprowadza się kolejne dalsze składniki wymienione w tabl. II-6 aż do punktu 7. Po dodaniu roztworu rycynolanu potasowego dokładnie wymieszaną ciecz przelewa się do ubijarki i spienia ją (4) do ok. pięciokrotnej objętości, wprowadzając bezpośrednio przed zakończeniem ubijania dyspersję tlenku cynkowego. Po upływie 1 min wlewa się w ciągu 1 min dyspersję fluorokrzemianu sodowego, ciecz miesza w ubijarce przez 1,5 min, po czym natychmiast przelewa otrzymaną pianę ostrożnie, po ścianie naczynia, do formy (5, 6).

Skoagulowaną w formie pianę pozostawia się na okres 6 godz i poddaje wulkanizacji w kotle zaopatrzonym w parowy płaszcz grzejny i dopływ pary do wnętrza. Wulkanizację prowadzi się w następujących warunkach: ciśnienie pary w płaszczu kotła 1,8 atn, we wnętrzu kotła — 0,5 atn, temperatura w granicach 115—117°, optymalny czas — 55 min.

Wulkanizat usuwa się z formy, chłodzi do temperatury otoczenia, kilkakrotnie przemywa wodą o temp. ok. 30°, dokładnie wyciskając, po czym suszy 6—7 godz w temp. 60°.

Wymienione w tabl. II-6 emulsje i dyspersje substancji pomocniczych sporządza się w sposób następujący (7):

Dyspersja zespołu środków wulkanizujących

Skład:

Wodorotlenek potasowy, roztwór 25-proc.	0,24 g
Oleinian potasowy, roztwór 20-proc.	0,22 g
Klej skórny, roztwór 40-proc.	0,50 g
Kazeina, roztwór 10-proc. w wodzie amoniakalnej 0,3-proc.	0,24 g
Woda amoniakalna, stęż.	1,26 g
Woda destylowana	14,20 g
Merkaptobenzotiazol, cz.	2,00 g
N-fenyloetylo-dwutiokarbaminian cynku, cz.	4,00 g
N-fenylo- β -naftyloamina, cz.	1,25 g
Siarka, cz.	13,75 g

Razem 37,50 g

Wykonanie. Ciecz miesza się w moździerzu poj. 100 ml, następnie wprowadza porcjami, dokładnie rozcierając, substancję stałą w podanej kolejności.

Emulsja parafiny (8)

Skład:

Parafina	100,0 g
Kwas stearynowy	2,0 g
Guma arabska	1,0 g

Woda amoniakalna, stęż.	14,0 g
Woda destylowana	135,0 g
Razem	252,0 g

Wykonanie. Stearynę umieszcza się w parownicy, ogrzewa do całkowitego stopienia i stale mieszając dodaje porcjami roztwór gumy arabskiej w 15 ml wody destylowanej, wodę amoniakalną oraz pozostałą ilość wody destylowanej (120 g). Otrzymany emulgator ogrzewa się do temp. 90° i powoli wlewa, energicznie mieszając, do gorącej (temp. 90°) świeżo stopionej parafiny. Otrzymaną emulsję szybko oziębia się do temperatury pokojowej.

Emulsja oleju parafinowego (8)

Skład:

Olej parafinowy biały	100,0 g
Oleinian potasowy, roztwór 20-proc.	10,0 g
Woda destylowana	40,0 g
Razem	150,0 g

Wykonanie. Roztwór mydła umieszcza się w kolbie kulistej z trzema szyjami 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną, rozcieńcza wodą, ogrzewa do temp. 90° i intensywnie mieszając wlewa olej parafinowy ogrzany do temp. 90°. Otrzymaną emulsję szybko oziębia się do temperatury pokojowej.

Roztwór rycynolanu potasowego

Skład:

Olej rycynowy	100,0 g
Wodorotlenek potasowy, roztwór 25-proc.	30,0 g
Woda destylowana	220,0 g
Razem	400,0 g

Wykonanie. Roztwór wodorotlenku potasowego rozcieńcza się wodą, umieszcza w kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1 l zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, ogrzewa na łaźni wodnej i stale mieszając wlewa powoli olej rycynowy. Zawartość kolby ogrzewa się w ciągu 3 godz do temp. ok. 100°, aż do całkowitego zmydlenia oleju.

Dyspersja tlenku cynkowego

Skład:

Tlenek cynkowy	100,00 g
Guma arabska	0,63 g
Klej skórny, roztwór 40-proc.	1,58 g
Woda amoniakalna, stęż.	9,60 g
Woda destylowana	188,19 g
Razem	300,00 g

Wykonanie. Gumę arabską rozpuszcza się i dodaje, mieszając, roztwór kleju oraz wodę amoniakalną. Ciecz umieszcza się w młynku kulowym, wsypuje przesiany tlenek cynkowy i uciera w ciągu 1 doby.

Dyspersja fluorokrzemianu sodowego

Skład:

Fluorokrzemian sodowy	100,0 g
Żelatyna	2,0 g
Woda destylowana	198,0 g
Razem	300,0 g

Wykonanie. Żelatynę rozpuszcza w wodzie o temperaturze pokojowej, otrzymany roztwór przenosi się do młynka kulowego, wsypuje przesiany fluorokrzemian sodowy i uciera w ciągu 1 doby.

U w a g i

1. W przepisie podano otrzymywanie gumy nienapełnianej. Z zastosowanych ilości składników uzyskuje się ok. 1 l piany.

2. W przypadku gdyby stężenie lateksu odbiegało od 60-procentowego, należy jego ilość odpowiednio skorygować.

3. Formaldehyd służy do związania amoniaku, którego zawartość w lateksie należy ustalić analitycznie. Dodatek formaldehydu oblicza się wg wzoru

$$x = \frac{6,6 \cdot A \cdot (B - 0,05)}{100}$$

x — ilość 40-proc. formaliny, jaką należy dodać do 167 g lateksu, g,

A — ilość lateksu, ml,

B — ilość amoniaku w 100 ml lateksu, g.

Wartość x zawiera się najczęściej w granicach 7,4—8,1 g na 167 g 60-proc. lateksu.

4. W przypadku braku ubijarki mieszaninę można spieniać ręcznie, daje to jednak gorsze wyniki.

5. Przedłużenie podanych czasów może spowodować przedwczesną koagulację, która powinna nastąpić dopiero w formie, najczęściej po upływie ok. 1 min.

6. Ostrożne napełnianie form zapobiega powstawaniu dużych pęcherzy powietrza, które mogą spowodować zakłócenia w czasie koagulacji i wulkanizacji piany. Jako formy można zastosować krystalizatory szklane.

7. Celowo podano nadmiar substancji pomocniczych, ponieważ otrzymywanie bardzo małych ilości emulsji i dyspersji jest uciążliwe ze względów technicznych.

8. Emulsja rozwarstwia się po kilku dniach, lecz daje się łatwo homogenizować.

Literatura

1. Pat. ang. 551 467.
2. Prospekt Zakładów du Pont de Namours Co., Latex Foam Sponge, 1949.

91. Guma odporna na działanie olejów mineralnych

Opracował J. Krzywicki

Odczynniki

Patrz tabl. II-7 (I)

Aparatura

Walcarka laboratoryjna (2)

Prasa wulkanizacyjna

Formy stalowe

Ze składników wymienionych w tabl. II-7 sporządza się przy użyciu walcarki laboratoryjnej (2) trzy mieszanki gumowe. Składniki te wpro-

Tablica II-7

Skład mieszanek gumowych (1, 3)

Lp.	Nazwa składnika	Ilość, cz. wag.		
		Mieszanka		
		Nr 1	Nr 2	Nr 3
1	Perbunan (4)	90	90	90
2	Tiokol A	—	—	90
3	Smoked sheets (kauczuk naturalny) I gat.	10	10	10
4	Kwas stearynowy, techniczny	2	1	1
5	Parafina techniczna	1	—	—
6	Stearynian wapniowy, techniczny	1	—	—
7	Naftolen	8	—	—
8	Kalafonia	—	1	—
9	Żywica kumaronowa, ciemna	—	1	—
10	Polichlorek winylu (8)	—	28	—
11	Ftalan butylu (8)	—	12	—
12	Tlenek cynkowy, pieczęć czerwona	5	—	—
13	Tlenek cynkowy, pieczęć zielona	—	5	10
14	Sadza P-1250	50	50	20
15	Sadza CK-IV	—	40	—
16	N-fenylo- β -naftyloamina, cz.	1,2	1	—
17	Merkaptobenzotiazol, cz.	1,2	—	—
18	Dwusiarczek benzotiazolilu, cz.	—	—	0,3
19	Dwusiarczek dwumetylotiuramu, cz.	—	2,5	0,15
20	Dwufenyloguanidyna, cz.	0,2	—	—
21	Siarka, cz.	3,6	0,5	2,0
Razem cz. wag.		174,2	242,0	133,45

Tablica II-8

Sposób sporządzania mieszanek gumowych *) (5)

Lp.	Rodzaj czynności i nazwa składnika	Mieszanka gumowa								
		Nr 1			Nr 2			Nr 3		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
	Uplastycznianie;									
1	1. perbunanu	1	3	1	1	3	1	—	—	—
2	2. kauczuku naturalnego	3	3	1	3	3	1	3	3	1
3	Łączenie obu kauczuków (5)	1,3	2	3	1,3	2	3	3,2	10	2
	Dodawanie									
4	zmiękczaczy (5)	3, 4, 8	4	3	3, 5, 7	4	3	18, 19	4	2
5	pasty z polichloru winylu (8)	—	—	—	10, 11	6	3	—	—	—
6	tlenku cynkowego (5)	12	4	3	13	4	3	13	4	4
7	sadzy (ewentualnie na przemian z naftolemem (5))	7, 14	30	4	15, 15	50	5	14	15	4
8	antyutleniacza i przyspieszaczy	16, 17 20	5	4	16, 19		4	4	8	2
9	Chłodzenie walców i homogenizacja mieszanki	—	4	4	—	4	4	—		
10	Dodawanie siarki (5)	21	3	4	21	3	4	21	4	2
11	Ścinanie mieszanki z walców i wyciąganie płyty	—	3	4	—	3	4	—	4	4
*) I — Liczba porządkowa składnika w tabl. II-7. II — Czas obróbki na walcach w minutach. III — Rozstaw walców (szczelina) w mm.										

wadza się i obrabia w sposób podany w tabl. II-8. Otrzymane mieszanki pozostawia się na okres 24 godz, ponownie uplastycznia na walcach i wyciąga z nich płyty o grubości dostosowanej do wysokości formy (6). Z płyt tych należy wyciąć odpowiedniej wielkości kawałki i wypełnić nimi formy (6) uprzednio ogrzane do temperatury wulkanizacji (7, 9). Formy umieszcza się w prasie wulkanizacyjnej i ogrzewa w ciągu 20 min w temp. 150° stosując nacisk ok. 50 kG/cm² na formę. Po upływie podanego czasu formy wyjmuje się z prasy i usuwa z nich wulkanizat (9).

Zwulkanizowaną gumę poddaje się następującym badaniom:

1) oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego i trwałego wg PN-55/C-04206,

2) oznaczenie odporności na zmiany pod wpływem cieczy (10) — PN/C-04236.

U w a g i

1. Sympie napełniacze należy wysuszyć i przesiać.

2. Walcarka laboratoryjna, np. o wymiarach walców 150 × 300 mm i namiarze 600—800 g.

Odczynniki

Kauczuk naturalny krepą jasną	
First latex crepe	6 g
Żywica gliptalowa, modyfikowana olejem rycynowym (p. prep. 100)	10 g
Benzen	140 g
Chlorek siarczyny	110 g
Nadtlenek benzoilu	0,1 g
Alkohol etylowy	600 ml
Aceton techn.	5 g
Octan butylu techn.	20 g
Octan amylu techn.	5 g
Benzyna lakowa (tw. 160°)	30 g

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami	500 ml
Chłodnica zwrotna 6-kulkowa	
Termometr do 120°	
Mieszadło propelerowe z uszczelnieniem rtęciowym (1)	
2 płuczki z roztworem 10-proc. wodorotlenku sodowego	
Parownica $\phi = 30$ cm	
Wkraplacz	200 ml
Kolba kulista	150 ml
Zlewka	50 ml
Bagietka ϕ 3 mm	
Kolba stożkowa	350 ml

A. Chlorokauczuk

6,8 g (0,1 mola) kauczuku kraje się na paski o wymiarach ok. $1 \times 5 \times 20$ mm, umieszcza w kolbie stożkowej poj. 350 ml, zalewa 140 g benzenu i po zamknięciu korkiem pozostawia na 24 godz do rozpuszczenia w temperaturze pokojowej. Otrzymany ok. 5-proc. roztwór wprowadza się do trójszyjnej kolby kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło propelerowe z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr, dodaje połowę, tj. ok. 0,05 g nadtlenku benzoilu (inicjator) i ogrzewa na łaźni wodnej do wrzenia (ok. 85°).

Następnie wkrapla się 110 g chlorku siarczyny z uprzednio rozpuszczoną w nim drugą połową, tj. 0,05 g, inicjatora (2). Szybkość wkraplania powinna wynosić w pierwszej, burzliwej części reakcji ok. 1 ml/min. Wydzielające się gazowe produkty uboczne reakcji odprowadza się z chłodnicy zwrotnej do płuczki (3). Po zakończeniu silnie egzotermicznej części reakcji (ustanie silnego pienienia mieszaniny reagującej) szybkość wkraplania chlorku siarczyny zwiększa się do 10 ml/min. Po całkowitym wkropleniu chlorku siarczyny mieszaninę ogrzewa się przez 2 godz w temperaturze wrzenia, po czym załącza się chłodnicę destylacyjną i oddestylowuje pozostały nadmiar chlorku siarczyny (4). Tak otrzymany roztwór chlorowanego kauczuku po ewentualnym rozcieńczeniu benzenem technicznym wlewa się małymi porcjami do wrzącego alkoholu etylowego (5), wytrącony polimer przemywa się wodą destylowaną aż do zaniku kwaśnego odczynu przesącza, a następnie suszy przez 24 godz na powietrzu lub przez 5 godz w suszarce próżniowej w temp. 50°.

Otrzymuje się 17,8 g (93% wyd. teor.) produktu.

Otrzymany produkt jest koloru białego (6), zawiera ok. 65% Cl (4). Stosuje się go przede wszystkim do otrzymywania wodo- i chemoodpornych kompozycji powłokowych (7).

B. Lakier chlorokauczukowy

18 g chlorokauczuku wsypuje się do kolby kulistej poj. 150 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, i zalewa mieszaniną 5 g acetonu, 20 g octanu butylu i 5 g octanu amylu i ogrzewa przez ok. 3 godz na łaźni wodnej w temp. ok. 70° do rozpuszczenia chlorokauczuku.

Do zlewki poj. 100 ml odważa się 10 g żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem rycynowym, ogrzewa na łaźni wodnej do temp. ok. 60° i mieszając bagietką szklaną dodaje się stopniowo 30 g benzyny lakowej. Tak otrzymany roztwór plastyfikatora wlewa się do kolby zawierającej roztwór chlorokauczuku o temp. ok. 60°. Zawartość kolby dokładnie miesza się bagietką szklaną do otrzymania jednorodnego roztworu, następnie lakier studzi się i odstawia na 1 dobę, po czym zlewa się znad ewentualnie powstałych drobnych ilości nie rozpuszczonych polimerów.

Otrzymuje się ok. 85 g lakieru chlorokauczukowego o zawartości substancji stałej ok. 30%.

Lakier schnie w temperaturze pokojowej przez parowanie w ciągu 30 min na „pyłosuchość” i przez 45 min całkowicie. Powłoka odznacza się połyskiem oraz odpornością na wodę i czynniki chemiczne, jest niepalna. Lakier stosuje się do malowania drewna, papieru, metali.

U w a g i

1. Z uwagi na lotność oraz reaktywność chlorku siarczyny aparatura do chlorowania powinna być szlifowa, uszczelnienie zaś miesiadła oraz odprowadzenie gazów poreakcyjnych do płuczek powinno być wykonane z węży igelitowych. W przypadku pracy w aparaturze nie szlifowanej należy stosować korki drewniane albo igelitowe. Po pewnym czasie stykania się igelitu z parami chlorku siarczyny ulega on chlorowaniu, jednakże nie powoduje to rozpadania się korków lub węży, a jedynie utratę ich elastyczności i twardnienie.

2. Część nadtlenu benzolu wprowadza się do wkraplanego chlorku siarczyny, aby zapewnić stały dopływ inicjatora.

3. W gazach odlotowych oprócz dwutlenku siarki i chlorowodoru znajduje się także chlorek siarczyny.

4. Całkowite oddestylowanie chlorku siarczyny jest w tych warunkach niemożliwe. Dlatego też usuwa się go możliwie jak najwięcej, aby nie utrudniać procesu wytrącania chlorokauczuku w alkoholu etylowym lub w wodzie.

5. Wytrącanie chlorokauczuku z roztworu prowadzi się w parownicy ogrzewanej na maszynie elektrycznej. Przy zbyt intensywnym wylewaniu roztworu do cieczy wytrącającej mieszanina przegrzewa się zbyt, na skutek reakcji pozostałości chlorku siarczyny z alkoholem, poza tym otrzymuje się produkt nierozpuszczalny.

6. Kolor chlorokauczuku w zależności od surowców oraz sposobu przeprowadzania procesu może być biały, kremowy, a nawet jasno brązowy.

7. Chlorokauczuk nieprawidłowo chlorowany jest materiałem nie nadającym się do produkcji lakierów ochronnych. Jest on bowiem mało trwały chemicznie i z czasem odzepia się od cząsteczki chlorokauczuku mniejsza lub większa ilość gazowego chlorowodoru, która powoduje korozję malowanego podłoża metalicznego. Stabilność chlorokauczuku bada się przez ogrzewanie 10 g produktu w probówce, u wylotu której znajduje się niebieski papierek lakmusowy. Jeśli po upływie 10 min w temp. 100° papierek nie czerwienieje, to chlorokauczuk jest stabilny i nadaje się do przygotowania lakierów.

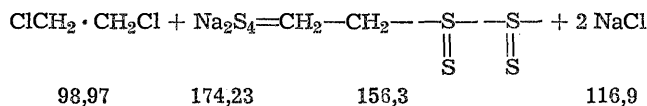
W zależności od przygotowywania roztworu kauczuku przed chlorowaniem otrzymuje się chlorokauczuki o tzw. różnej lepkości oznaczanej w 10-proc. roztworze toluenowym w temp. 20°. Kauczuk zdepolimeryzowany, np. przedmuchiwanym powietrzem przez ciepły roztwór benzenowy, daje produkt chlorowania o małej lepkości. Istnieje szereg sposobów depolimeryzacji kauczuku stosowanych przed chlorowaniem. Zawartość chloru najdogodniej jest oznaczyć metodą Suchardy-Bobrańskiego¹.

Literatura

1. Bobrański B.: Analiza ilościowa związków organicznych. PWN Warszawa 1956, str. 107.
2. Rabek T. I.: pat. pol. 33 887.

93. Policzterosiarczek etylenu (tiokol)

Opracował T. I. Rabek



Odczynniki

Chlorek etylenu techn.	100 g
Wodorotlenek sodowy techn.	129 g
Siarka w proszku	162 g
Chlorek magnezowy kryst.	17,5 g
Kwas solny 10-proc.	50 ml

Aparatura

Kolba kulista z czterema szyjami	1,5 l
Mieszadło z uszczelnieniem hydraulicznym	
Termometr do 100°	
Chłodnica zwrotna ośmiokulkowa	
Wkraplacz 100 ml	
Cylinder 1 l	

Do roztworu 129 g (3,2 mola) techn. wodorotlenku sodowego w 515 ml wody wlewa się szybko mieszając roztwór 17,4 g (0,086 mola) kryst. chlorku

magnezowego w 50 ml wody. Utworzoną zawiesinę wodorotlenku magnezowego (1) ogrzewa się do temp. 50° i dosypuje, ciągle mieszając 162 g (5,05 mola) zmielonej siarki. Siarka szybko ulega rozpuszczeniu z wytworzeniem ciemnobrązowego roztworu wielosiarczku. Mieszaninę ogrzewa się przez 45 min do temp. 80°, aż cała ilość dodanej siarki rozpuści się. Utrzymując temp. 80° stopniowo wkrapla się 100 g (1,01 mola) (80 ml) chlorku etylenu z taką szybkością, aby w chłodnicy zwrotnej skraplała się niewielka ilość cieczy. Reakcja do całkowitego zaniku chlorku etylenu trwa ok. 1 godz. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ogrzewa się jeszcze do temp. 80° przez 45 min, po czym studzi i przelewa jasno zabarwioną zawiesinę do cylindra poj. 1000 ml. Po pewnym czasie zawiesina (tak zwany lateks) osiada na dno. Zlewa się żółto zabarwiony roztwór i do pozostałości dolewa czystą wodę. Czynność mycia przez dekantację (2) powtarza się kilka razy, tak długo aż odlewana woda wykazuje ciężar właściwy ok. 1,0 i jest bezbarwna.

W celu skoagulowania lateksu zakwasza się go rozcieńczonym (10—15-proc.) kwasem (solnym, siarkowym), aż do zabarwienia papierka kongo na niebiesko (pH ok. 3). Po krótkim czasie wytrąca się tiokol w postaci gąbczastej. Przez wygniatanie masy z wodą usuwa się resztki kwasu i roztworu soli magnezowej. Następnie tiokol walcuje się na arkusz i suszy w temp. 60—80°.

Wydajność 150—155 g (95—98% wyd. teor.).

U w a g i

1. Zawiesina wodorotlenku magnezowego działa jako stabilizator emulsji tiokolu w wodzie. Zamiast soli magnezowych można stosować dodatek rozpuszczalnej skrobi, roztwór polialkoholu winylowego, żelatyny, ługu posulfitowego itp. Wodorotlenek magnezowy jest najdogodniejszy, gdyż łatwo go usunąć z produktu przez zakwaszenie. Bez stabilizatora tiokol wytrąca się w postaci kulistych ziaren, które zbijają się w jednolitą, twardą masę zawierającą wewnątrz nie przereagowany chlorek etylenu.

2. Zawiesina lateksu tiokolowego niekoniecznie musi być myta, jednak po wytrąceniu otrzymuje się silnie zanieczyszczony preparat, którego odmycie od soli następuje duże trudności.

3. Wygniatanie najlepiej wykonać na walcach przy przemywaniu silnym strumieniem wody. Wygniatanie ręczne jest znacznie trudniejsze i o wiele mniej skuteczne i może być stosowane tylko do tiokolu skoagulowanego z dokładnie odmytego lateksu. Koagulację można również wykonać przez silne zamrożenie lateksu, aż do całkowitego skrzepnięcia. Po odtajeniu tiokol wydziela się w postaci gąbczastej masy, zawierającej całą ilość stabilizatora, który należy usuwać przez przemywanie rozcieńczonym kwasem.

Metody otrzymywania. Reakcja dwuchlorowcowych pochodnych z siarczkami alkalicznymi jest ogólna i przebiega z dużą ilością związków posiadających ruchliwy atom chloru na końcu łańcucha. Produkty elastyczne o właściwościach zbliżonych do kauczuku otrzymuje się przy użyciu wielosiarczków poczynawszy od Na_2S_3 do $\text{Na}_2\text{S}_{4,5}$. Siarczki z mniejszą ilością siarki dają produkty nieelastyczne. Np. z siarczkiem sodowym powstaje produkt w postaci proszku, nietopliwy i nierozpuszczalny w żadnym ze znanych rozpuszczalników. Najlepsze własności elastyczne daje produkt z czterosiarczkiem sodowym. Tiokole powstające z chlorku etylenu odznaczają się bardzo ostrym i nieprzyjemnym zapachem. Tiokole otrzymywane z innych dwuchlorowcowych pochodnych, jak np. formalu chlorohydryny etylenu lub eteru chloroetylowego i innych podobnych surowców są bezwonne. Z tych powodów w handlu znajduje się szereg gatunków tiokoli oznaczanych literami A, B, itp.

Literatura

1. Scheiber J.: Chemie und Technologie der künstlichen Harzen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1943.
2. Ellis C.: The chemistry of synthetic resins, Reinhold Publishing Co. New York 1948
3. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Neue Auflage Weinheim 1958
4. Kirk E. R., Othmer D. F.: Encyklopedie of chemical technology Intescience Publishers Inc. New York 1957

94. Tworzywa powłokowe z pokostu lnianego

Opracował R. T. Sikorski

Odczynniki

Olej lniany odbiałczony	100 g
Żywiczan ołowiawy topiony (p. prep. 34)	2,3 g
Żywiczan manganawy topiony (p. prep. 34)	2,9 g
Żywiczan kobaltawy topiony (p. prep. 34)	2,5 g
Biel cynkowa, biała pieczęć	30 g
Litopon 60-proc	28 g
Ultramaryna	0,3 g
Benzyna lakowa (tw. 150°)	10 g

Aparatura

Zlewka porcelanowa (garnek emalio- wany) 200 ml
3 zlewki 100 ml
Moździerz porcelanowy ϕ 5 cm
Moździerz porcelanowy ϕ 15 cm
Bagietka ϕ 8 mm
Termometr do 360°

A. Pokost z oleju lnianego

Do zlewki poj. 100 ml wlewa się ok. 20 g oleju lnianego odbiałzonego i ogrzewa na łaźni piaskowej do temp. 100—140° (1). Równocześnie uciera

się w moździerz porcelanowym o $\varnothing$ 5 cm kolejno 2,3 g topionego żywicz-
czanu ołowiawego, 2,9 g topionego żywicz-
czanu manganowego i 2,5 g topio-
nego żywicz-
czanu kobaltawego. Rozdrobnione sykatywy wysypuje się kil-
koma porcjami do zlewki z olejem lnianym ogrzewanym do temp. 100—
140°, mieszając grubą bagietką. Ogrzewanie prowadzi się przez ok. 20 min,
aż do stopienia się sykatyw z olejem. Wtedy wlewa się do zlewki porcela-
nowej poj. 200 ml 80 g oleju lnianego, ogrzewa stopniowo do temp. 100—
110° na łaźni piaskowej (2) i po ustaniu pienienia oleju podnosi się tem-
peraturę zlewki do ok. 150°. Następnie do oleju wlewa się stop sykatyw
z olejem. Po dokładnym wymieszaniu zawartości zlewki bagietką podnosi
się temperaturę stopu do 230—240° i utrzymuje ją przez ok. 15 min.
Następnie pokost studzi się i odstawia na kilka godzin, po czym dekantuje
się znad niewielkich ilości osadów.

Otrzymuje się 95 g pokostu lnianego.

Pokost jest cieczą o lepkości ok. 100 sek wg kubka Forda nr 4. Stosuje
się go do malowania drewna, metali, sztukatury itp. lub do wytwarzania
farb. Pokost wysycha od „pyłu” w ciągu 12 godz na „pyłosuchość” i przez
24 godz całkowicie (3). Powłoki pokostowe, wyschnięte oksydacyjnie na
powietrzu w temperaturze pokojowej, odznaczają się dobrą przyczepnością
i elastycznością. Pod względem odporności na starzenie, działanie czyn-
ników atmosferycznych, wody, znacznie ustępują lakierom olejno-żywicz-
nym i polipokostom.

B. Farba olejna z pokostu lnianego

30 g bieli cynkowej, 28 g 60-proc. litoponu oraz 0,3 g ultramaryny
uciera się w moździerz porcelanowym o $\varnothing$ ok. 15 cm, aż do możliwie
najdokładniejszego wymieszania i roztarcia pigmentów i wypełniaczy,
co trwa ok. 0,5 godz. Następnie dodaje się w pięciu porcjach 42 g pokostu
lnianego, ucierając przy tym dokładnie powstającą pastę, która w miarę
dodawania pokostu staje się coraz bardziej płynna. Po 1 godz ucierania
dodaje się do farby 5—10 g benzyny lakowej.

Otrzymuje się 100 g białej farby z pokostu lnianego. Farba wysycha na
powietrzu oksydacyjnie w ciągu 12 godz na „pyłosuchość” a przez 24 godz
całkowicie.

Stosuje się ją do wymalowań wewnętrznych (4) drewna, metali, cera-
miki budowlanej itp. Swymi własnościami znacznie ustępuje farbom na
polipokostach, a przede wszystkim emaliom.

U w a g i

1. Olej lniany należy do substancji szczególnie łatwopalnych. Z tego
powodu przy wszelkich operacjach z nim przy otwartym ogniu należy

przestrzegać ściśle przepisów bhp. W razie zapalenia się oleju nie wolno gasić go wodą, lecz piaskiem lub za pomocą koca z tkaniny szklanej albo gaśnicy śniegowej. Nie można zostawiać oleju bez przykrycia ani wyrzucać do kosza z odpadkami szmat lub papierów nasyconych olejem lnianym.

2. Oleje ogrzewa się zawsze początkowo do temp. 100—110°, aby odpędzić zawartą w nich wodę. Przy nagłym ogrzaniu do wyższej temperatury może nastąpić gwałtowne wypienienie oleju z naczynia.

3. Rozróżnia się cztery stadia wysychania powłok: powierzchniowe (wstępne odparowanie rozpuszczalników), na „pyłosuchość” (lekki dotyk palca nie zostawia śladu, pył piaskowy daje się usunąć), praktyczne (naciśnięcie palca nie zostawia śladu) i całkowite (ostateczne ustalenie się własności powłoki).

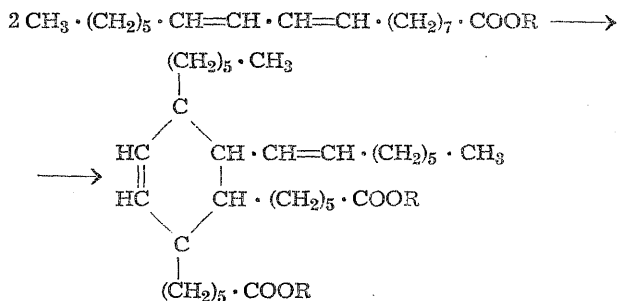
4. Wymalowania przedmiotów nie narażonych na działanie czynników zewnętrznych (atmosferycznych).

Literatura

1. Haderl H.: Neues Rezeptbuch für die Farben und Lackindustrie C. Vincent-Verlag Hannover 1952.
2. Pajewski K.: Technologia i technika malarsko-lakiernicza. PWT Warszawa 1952.
3. Drinberg A. J.: Technologia substancji błonotwórczych. PWT Warszawa 1953, str. 195—203.

95. Tworzywa powłokowe z oleju lnianego spolimeryzowanego

Opracował R. T. Sikorski



R — reszta dwuglicerydu

Odczynniki

Olej lniany odbiałczony 350 g
Azot (lub dwutlenek węgla z butli)

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 750 ml
Termometr do 360°

Zywica dianowo-formaldehadowa, modyfikowana kalafonią (p. prep. 45)	16 g	Chłodnica powietrzna 2 zlewki 200 ml, 100 ml	
Olej tungowy sur.	12 g	Moździerz porcelanowy $\phi = 5$ cm	
Biel cynkowa biała pieczęć	35 g	Moździerz porcelanowy $\phi = 20$ cm	
Ultramaryna	0,5 g		
Terpentyna techn.	16 g		
Benzyna lakowa (tw. 150°)	60 g		
Alkohol butylowy	6 g		
Zywiczian ołowiawy roztw. 10-proc. (p. prep. 34)	5,5 g		
Zywiczian manganawy, roztw. 10-proc. (p. prep. 34)	14 g		
Zywiczian kobaltawy roztw. 10-proc. (p. prep. 34)	2,2 g		

A. Polimeryzacja termiczna oleju lnianego

350 g odbiałzonego oleju lnianego wlewa się do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 750 ml i ostrożnie ogrzewa na łaźni piaskowej do temp. 100° w celu ewentualnego odwodnienia. Następnie przepuszcza się przez kolbę silny strumień gazu obojętnego i silnie ogrzewając możliwie szybko podnosi się temp. do 240—250°, po czym przerywa się ogrzewanie do momentu ustania egzotermicznej reakcji polimeryzacji, co stwierdza się spadkiem temperatury oleju. Wówczas włącza się ponownie ogrzewanie i zwiększa temp. do 290—300° prowadząc w tej temperaturze dalszą polimeryzację. Co 0,5 godz pobiera się próbki oleju i bada ich lepkość (1). Po zakończeniu reakcji (ok. 8 godz) przerywa się ogrzewanie i chłodzi w strumieniu gazu obojętnego.

Otrzymuje się ok. 340 g oleju lnianego spolimeryzowanego.

Jest to ciecz o bardzo dużej lepkości (ok. 60 °E w temp. 50°), o zabarwieniu żółtym do ciemnożółtego. Liczba kwasowa ok. 5.

Olej lniany spolimeryzowany służy do otrzymywania polikostów, lakierów oraz emalii.

B. Emalia olejno-żywiczna, biała, powierzchniowa (2)

16 g żywicy dianowo-formaldehadowej, modyfikowanej kalafonią rozdrabnia się w moździerz porcelanowym $\phi = 5$ cm i wysypuje do zlewki poj. 200 ml (3). Do zlewki wlewa się 12 g oleju tungowego surowego i dokładnie mieszając grubą bagietką szklaną możliwie najszybciej ogrzewa się do temp. 285—295°. Natychmiast po osiągnięciu tej temperatury zamyka się palnik i ochładza mieszaninę wlewając 36 g oleju lnianego spolimeryzowanego, ogrzanego do temp. 140°. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni

piaskowej przez ok. 1 godz. w temp. 240—250° aż do uzyskania całkowitej jednorodności (4). Po uzyskaniu dodatniej próbki kontrolnej przerywa się ogrzewanie i przy temperaturze mieszaniny ok. 170° wlewa się, dokładnie mieszając bagietką szklaną, 5,5 g 10-proc. roztworu żywiczynu ołowiowego, 14 g 10-proc. roztworu żywiczynu manganowego oraz 2,2 g 10-proc. roztworu żywiczynu kobaltowego. Następnie przy temperaturze roztworu ok. 150° wlewa się, ciągle mieszając, 16 g terpentyny, 6 g alkoholu butylowego i ok. 50 g benzyny lakowej (5).

Otrzymuje się ok. 120 g spoiwa, które służy do otrzymywania emalii olejno-żywicznej po zdekantowaniu znad ewentualnych zanieczyszczeń.

Następnie uciera się w moździerzu porcelanowym o średnicy 25 cm 35 g bieli cynkowej z 0,5 g ultramaryny (6). Po dokładnym roztarciu i wymieszaniu pigmentów do moździerza dodaje się małymi porcjami (po 5 g) 65 g uprzednio otrzymanego spoiwa, stale ucierając. Po ok. 1-godz. ucieraniu otrzymuje się emalię, którą odstawia się na dobę do „dojrzwiania” (7).

Otrzymuje się ok. 100 g emalii białej olejno-żywicznej z oleju lnianego spolimeryzowanego.

Emalia ma lepkość ok. 60 sek wg kubka Forda nr 4 w temp. 20°. Wysycha na powietrzu w ciągu 12 godz na „pyłosuchość”, a przez 24 godz całkowicie. Powłoka odznacza się dobrą elastycznością, przyczepnością do drewna i żelaza, odpornością na czynniki atmosferyczne. Stosowana jest do zewnętrznych wymalowań powierzchniowych.

U w a g i

1. Lepkość oleju spolimeryzowanego wynosi ok. 60°E w temp. 50°. Dla pomiarów przyspieszonych przygotowuje się dwie próbki szklane o jednakowych wymiarach, zamykane szczelnie korkami jednakowych wymiarów, wchodzących do próbek na jednakową głębokość. Do jednej z próbek wlewa się olej mineralny o lepkości odpowiadającej lepkości oleju lnianego spolimeryzowanego. Można też napełnić próbkę olejem lnianym spolimeryzowanym o znanej lepkości. Próbka ta stanowi wzorzec lepkości. Do drugiej próbki wlewa się kolejno pobierane z kolby próbki oleju spolimeryzowanego. Napełnia się dokładnie do wysokości odpowiadającej napełnieniu próbki pozostawiając warstwę powietrza nad meniskiem olejów ok. 1 cm³. Po zamknięciu próbki doprowadza się je do jednakowej temperatury (wstawia na 15 min do zlewki z przepływającą zimną wodą). Następnie obraca się próbki do góry dnem i mierzy czas wznoszenia się banieczki powietrza przez warstwę oleju. Polimeryzację uważa się za zakończoną, gdy szybkość przepływu banieczki powietrza będzie w obu próbkach jednakowa.

2. Oddzielnie przygotowuje się spoiwo (z olejów, żywic, zmiękczaczy), a następnie przez utarcie go z pigmentami i wypełniaczami uzyskuje się emalię.

3. Zamiast zlewki lepiej użyć zlewki porcelanowej lub garnka emaliowanego.

4. Próbką pobrana na szkiełko zegarkowe po ostygnięciu powinna być przejrzysta i jednorodna.

5. Benzynę dodaje się stopniowo, tak aby spoiwo nie było zbyt silnie rozcieńczone. Po każdym dodaniu rozpuszczalnika należy badać rozlewność.

6. Ultramarynę dodaje się w celu rozjaśnienia otrzymywanej emalii.

7. Po pewnym czasie następuje ustalenie się własności kompozycji.

Literatura

1. Hadert, H.: Neuse Rezeptbuch für die Farben- und Lackindustrie C. Vincent-Verlag Hannover 1952.
2. Pajewski K.: Technologia i technika malarsko-lakiernicza. PWT Warszawa 1952.

96. Tworzywa powłokowe z utlenianego oleju lnianego

Opracował R. T. Sikorski

Odczynniki		Aparatura
Olej lniany odbiałony	300 g	Zestaw do polimeryzacji olejów
Żywiczan kobaltawy, roztwór 10-proc.	5 g	z kolbą poj. 500 ml
Żywiczan manganawy, roztwór 10-proc.	5 g	
Żywiczan ołowiawy, roztwór 10-proc.	4 g	

Utleniany olej lniany

300 g oleju lnianego ogrzewa się w kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml (zaopatrzonej w termometr, chłodnicę powietrzną oraz rurkę doprowadzającą powietrze do dna kolby) na łaźni piaskowej początkowo do temp. 100°, po czym przerywa się ogrzewanie i rozpoczyna przepuszczanie powietrza przez warstwę oleju. Początkowo temperatura oleju nieco opada, następnie zaś, wskutek egzotermiczności reakcji ulega podwyższeniu. Wówczas ogrzewa się kolbę do temp. 120—140° (1) włączając lub wyłączając w miarę potrzeby ogrzewanie. Utlenianie prowadzi się przez ok. 10 godz do uzyskania oleju o lepkości ok. 8°E w temp. 20°.

Otrzymuje się 310 g oleju lnianego utlenionego.

Jest to ciecz koloru słomkowego, o lepkości 8—9 °E, liczbie kwasowej max. 6. Stosuje się go do produkcji farb i emalii, pokostów (2), linoleum. Daje powłokę lśniąca, elastyczną, przyczepną do metali i drewna. Przy

ogrzewaniu powłoki żółkną. Stosowany jest do kopolimeryzacji ze styrenem (p. prep. 98).

U w a g i

1. Należy przestrzegać utrzymywania temperatury 120—140°, gdyż olej lniany może ulec samozapaleniu.

2. Polipokost (pokost z oleju uszlachetnionego) otrzymuje się przez rozpuszczenie 5 g 10-proc. roztworu żywiczynu kobaltowego, 5 g 10-proc. roztworu żywiczynu manganowego i 4 g 10-proc. roztworu żywiczynu ołowiowego w 100 g oleju lnianego utlenionego. Polipokost wysycha w ciągu 12 godz na „pyłosuchość” i przez 24 godz całkowicie.

Literatura

1. *Drinberg A.*: Technologia substancji błonotwórczych. PWT Warszawa 1953, str. 199.
2. *Pajewski K.*: Technologia i technika malarsko-lakiernicza. PWT Warszawa 1952, str. 121.

97. Termiczna polimeryzacja oleju lnianego z dodatkiem oleju tungowego

Opracował *R. T. Sikorski*

Odczynniki		Aparatura	
Olej lniany odbiałczony	240 g	Zestaw typowy do polikondensacji z kol-	
Olej tungowy surowy	60 g	bą poj.	500 ml
Azot (lub dwutlenek węgla) z butli		Zlewka	150 ml
		Termometr do 360°	
		Bagietki	

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w termometr, chłodnicę powietrzną oraz w rurkę doprowadzającą gaz obojętny do dna kolby wlewa się 240 g oleju lnianego i ogrzewa na łaźni piaskowej do temp. 290—300° prowadząc przez 2 godz polimeryzację termiczną oleju w sposób opisany na str. 287. Po dwóch godzinach polimeryzacji przerywa się ogrzewanie i chłodzi zawartość kolby przepływającym gazem obojętnym do temp. 200°. Jednocześnie ogrzewa się w zlewce poj. 150 ml 60 g oleju tungowego; po osiągnięciu temp. 120° olej tungowy wlewa się do kolby z olejem lnianym (1). Następnie ogrzewa się kolbę przez ok. 4 godz w temp. 260—270° kontrolując lepkość mieszaniny (2). Po otrzymaniu oleju o lepkości ok. 60°E wyłącza się ogrzewanie i spolimeryzowaną mieszaninę olejów chłodzi się przepuszczając nadal gaz obojętny.

Otrzymuje się 290 g oleju, będącego mieszaniną spolimeryzowanych olejów lnianego i tungowego (3). Olej może być użyty do utrzymywania lakierów i emalii olejno-żywicznych. Dzięki zawartości oleju tungowego

powłoki odznaczają się lepszymi własnościami mechanicznymi i odpornością na działanie czynników atmosferycznych od analogicznych powłok z oleju lnianego spolimeryzowanego.

U w a g i

1. Olej tungowy jest trójglicerydem kwasów tłuszczowych o sprzężonych wiązaniach podwójnych (np. kwas eleostearynowy o trzech sprzężonych wiązaniach podwójnych). Jest to przyczyną dużej reaktywności oleju, który ogrzewany w wyższych temperaturach łatwiej może spolimeryzować od oleju lnianego do układu przestrzennie rozbudowanego, a więc nierozpuszczalnego. Dlatego przy polimeryzacji oleju stosuje się dodatki oleju lnianego, polimeryzację zaś prowadzi się w dwóch stadiach.

2. Ze względów wymienionych w uwadze 1 kontrola procesu powinna być prowadzona bardzo starannie, aby nie przekraczać ustalonej lepkości oleju.

3. W czasie polimeryzacji olej tungowy łączy się z olejem lnianym przez kopolimeryzację, a także transestryfikację.

L i t e r a t u r a

1. *Pajewski K.*: Technologia i technika malarsko-lakiernicza. PWT Warszawa 1952.
2. *Drinberg A. J.*: Technologia substancji błonotwórczych. PWT Warszawa 1953.
3. *Stock E.*: Taschenbuch für Farben und Lackindustrie, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH. Stuttgart 1954.
4. *Hadert H.*: Neues Rezeptbuch für die Farben- und Lackindustrie C. Vincentz Verlag Hannover 1952.

98. Kopolimeryzacja utlenianego oleju lnianego ze styrenem

Opracował R. T. Sikorski

Surcewee

Aparatura

Olej lniany utleniony (p. prep. 96)	66 g	
Styren (p. prep. 1 i 2)	34 g	Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Nadtlenek benzoilu	2 g	Mieszadło mechaniczne
Ksylen techn. (tw. 140°)	50 g	Chłodnica zwrotna sześciokulkowa
Benzyna lakowa techn. (tw. 140—160°)	50 g	Wkraplacz 100 ml
Sykatywa kobaltowa (p. prep. 33)	9 g	Łaźnia piaskowa
		Termometr do 150°

66 g oleju lnianego utlenionego wlewa się do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr. Następnie dodaje się 1 g nadtlenku benzoilu i ogrzewa kolbę na łaźni piaskowej do temp. 140—150°. Do ogrzanego oleju wkrapla się przy ciągłym mieszaniu 34 g styrenu z rozpuszczonym w nim 1 g nadtlenku benzoilu. Wkraplanie zakańcza się po ok. 1,5 godz i mieszaninę ogrzewa

się do temp. 140—150° przez 6 godz, po czym przerywa się ogrzewanie, chłodzi kolbę do temp. 120° i dolewa 9 g 10-proc. roztworu żywiczynu kobaltowego, 50 g ksylenu oraz 50 g benzyny lakowej.

Otrzymuje się 210 g lakieru schnącego na powietrzu w temp. pokojowej w ciągu 18 godz (4 godz na „pyłosuchość”) lub w temp. 150° w ciągu 1,5 godz.

Powłoka odznacza się znacznie lepszymi własnościami ochronnymi (odporność na wodę, światło, czynniki atmosferyczne) od analogicznych powłok olejowych.

Literatura

1. Boundy R., Beyer F.: Styrene — its polymers, copolymers and derivatives. Interscience Publ. New York 1952.
2. Drinberg A. J., Fundyler B. M., Lific M.: *Ž. Prikl. Chim.* **27**, 618 (1954).
3. Hewitt, Armitage: J. Oil Colour Chem. Assoc. **29**, 109 (1946).

99. Tworzywa powłokowe dekoracyjne (marszczone)

Opracował R. T. Sikorski

Odczynniki		Aparatura
Żywica gliptalowa, modyfikowana		Zlewka porcelanowa 300 ml
olejem lnianym	55 g	Bagietka
Olej tungowy surowy	17 g	Moździerz porcelanowy ϕ 25 cm
Żywiczyn kobaltowy (p. prep. 34)	14 g	
Benzyna lakowa (tw. 140—160°)	100 g	
Biel cynkowa, biała pieczęć	40 g	
Sadza	0,3 g	

A. Spoiwo do emalii marszczonej

Do zlewki poj. 300 ml wlewa się 55 g żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem lnianym i ogrzewa się na płytce elektrycznej do temp. ok. 100°. Do zlewki dolewa się 17 g surowego oleju tungowego (1), miesza zawartość bagietką i po 5 min przerywa ogrzewanie. Następnie do zlewki wlewa się, mieszając, 14 g 10-proc. roztworu żywiczynu kobaltowego oraz 60 g benzyny lakowej.

Otrzymuje się 140 g spoiwa gliptalowego, przeznaczonego do otrzymywania emalii marszczonych.

B. Emalia marszczona — stalowa (2)

Do moździerza ϕ 25 cm wsypuje się 40 g bieli cynkowej, 0,3 g sadzy i uciera przez ok. 0,5 godz do wymieszania i roztarcia pigmentów. Następnie dodaje się, ciągle ucierając, w dziesięciu coraz większych porcjach

100 g spoiwa gliptalowego. Po 1 godz ucierania emalię przelewa się do słoika i używa po 1 dobie dojrzewania.

Otrzymaną emalię rozcieńcza się następnie benzyną lakową (ok. 10—30 g) do lepkości 40 sek wg kubka Forda nr 4 w temp. 20°.

Otrzymuje się ok. 150 g emalii gliptalowej, stalowej, dekoracyjnej.

C. Wywołanie efektu dekoracyjnego emalii

Wymalowany emalią przedmiot metalowy wstawia się do suszarki gazowej. W dnie suszarki znajduje się otwór, w który wstawia się zapalony palnik gazowy. Wprowadzając spaliny palnika do suszarki utrzymuje się przez 15 min temp. 45—50°, aż do uzyskania efektów dekoracyjnych (3). Następnie utwardza się próbkę przez 2 godz w temp. 100°.

Otrzymuje się powłokę dekoracyjną koloru stalowego. Efekt dekoracyjny polega na oryginalnych zmarszczeniach powierzchni.

U w a g i

1. Czynnikiem wywołującym marszczenia powłoki jest surowy olej tungowy. Dodatek żywicy gliptalowej zapewnia odpowiednią trwałość i odporność powłoki.

2. Emalie o innych kolorach uzyskuje się przez zastosowanie innych pigmentów. Jednakże zarówno typ pigmentu, jak jego dyspersyjność nie pozostają bez wpływu na wytwarzanie się efektów dekoracyjnych powłoki¹.

3. Zmarszczenia powłoki powinny być wyraźnie zarysowane oraz równomierne na całej powierzchni powłoki.

L i t e r a t u r a

1. *Ejczis A. P.*: Diekoratiwnyje pokrytja mietalłow. Maszgiz Kijew 1955.
2. *Drinberg A. J., Snedze A. A., Tichomirow A. B.*: Tiechnologia lakokrasocznych pokrytii, Goschimizdat, Moskwa 1951, str. 467.

100. Zmiękcacz z żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem rycynowym

Opracował R. T. Sikorski

Odczynniki

Olej rycynowy	189 g
Gliceryna	100 g
Glejta	1 g
Bezwodnik ftalowy	199 g
Azot (lub dwutlenek węgla) z butli	

Aparatura

Zestaw do poliestryfikacji z kolbą poj. 750 ml (patrz str. 14)

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 750 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rurką doprowadzającą azot do dna kolby oraz termometr wlewa się 189 g oleju rycynowego oraz wsypuje 1 g glejty i 100 g gliceryny. Do kolby doprowadza się gaz obojętny z szybkością zapewniającą dobre mieszanie zawartości kolby, a w chłodnicy zwrotnej utrzymuje wodę o temp. 60° (1). Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temp. 100—110° i po ustaniu pienienia zwiększa temp. do 170°. Następnie wsypuje się przez tubus boczny drobnymi porcjami 199 g (1,35 mola) bezwodnika ftalowego (2). Po ok. 2-godzinym ogrzewaniu w temp. 170°, gdy intensywność sublimacji bezwodnika ftalowego ulegnie znacznemu zmniejszeniu, stopniowo podwyższa temperaturę mieszaniny do 220—240°. Po ok. 1 godz ogrzewania pobiera się próbkę żywicy i oznacza jej liczbę kwasową. Następnie próbki pobiera się co 15 min. Gdy pobierane próbki staną się jednorodne i przejrzyste (o liczbie kwasowej ok. 25) ogrzewanie przerywa się i produkt chłodzi przepływającym gazem obojętnym do temp. 120°, a następnie wylewa do słoika.

Otrzymuje się 420 g zmiękczacza gliptalowego, modyfikowanego olejem rycynowym. Jest to lepka, żółtobrazowa masa, która ma zastosowanie jako dobry zmiękczac powłok nitrocelulozowych, chlorokauczukowych, melaminowych.

U w a g i

1. Patrz uwagi do żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem lnianym (prep. 101).

2. Bezwodnik ftalowy osadzający się na ściankach chłodnicy zgarnia się za pomocą długiej bagietki.

L i t e r a t u r a

1. Pat. amer. 1 098 728.
2. Oda K.: J. Soc. Chem. Ind. 36, 623 (1933).
3. Bourry J.: Resines alkydes — polyesters, Dunod Paris 1952.
4. Priest P., Mikusch Z.: Ind. Eng. Chem. 32, 314 (1940).

101. Tworzywa powłokowe z żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem lnianym

Opracował R. T. Sikorski

Odczynniki

Olej lniany odbiałczony	110 g
Gliceryna	35 g
Glejta	1 g

Aparatura

Zestaw do poliestryfikacji z kolbą poj.
500 ml (patrz str. 13)
Termometr do 360°

Bezwodnik ftalowy	60 g	Zlewka 300 ml
Azot (lub dwutlenek węgla) z butli		Moździerz porcelanowy ϕ 15 cm
Biel cynkowa, biała pieczęć	30 g	Kolba kulista 200 ml
Zywica melaminowo-formaldeh- dowa modyfikowana alkoholem butylowym, roztwór butanolowy 50-proc.	20 g	

A. Żywica gliptalowa, modyfikowana olejem lnianym

Do kulistej kolby z trzema szyjami poj. 500 ml wlewa się 35 g gliceryny, 110 g oleju lnianego i 1 g glejty. Do kolby załącza się chłodnicę zwrotną, wypełnioną do połowy ciepłą wodą (ok. 60°) i zamyka ściskaczami dopływy wody do chłodnicy (1). Kolbę ustawia się na łaźni piaskowej i ogrzewa początkowo ostrożnie do temp. 100—110° (2). Po osiągnięciu tej temperatury przez kolbę przepuszcza się stały strumień gazu obojętnego (2) i ogrzewa tak długo, aż ustanie pienienie się zawartości kolby, co trwa ok. 1 godz (3). Po ustaniu pienienia zwiększa się temperaturę kolby do 220—250° i ogrzewa aż do uzyskania dodatniej analizy próbki kontrolnej (4), co trwa ok. 1—2 godz. Po otrzymaniu jednoglicerydów, obniża się temperaturę kolby do 180—190° i drobnymi porcjami dodaje 60 g bezwodnika ftalowego. W miarę wiązania się bezwodnika obniża się jego ilość sublimująca do chłodnicy (5). Stopniowo podnosi się temperaturę mieszaniny, tak że po ok. 1 godz uzyskuje się temp. 240—250°. W tej temperaturze utrzymuje się mieszaninę przez ok. 2 godz, następnie do uzyskania pozytywnego wyniku analizy próbki kontrolnej (6). Po otrzymaniu produktu jednorodnego i przezroczystego o $LK = \text{ok. } 35$ zwiększa się temperaturę kolby do 280—290° i po 10 min przerywa ogrzewanie. Po ochłodzeniu żywicy w strumieniu gazu obojętnego do temp. ok. 150° zawartość kolby rozcieńcza się 100 g benzyny lakowej i 20 g alkoholu butylowego.

Otrzymuje się 300 g ok. 50-proc, roztworu żywicy gliptalowej, modyfikowanej olejem lnianym. Roztwór ma zabarwienie brązowożółte. Może być użyty jako lakier wysychający w temp. 130° w ciągu 1 godz.

B. Emalia z żywicy gliptalowej z dodatkiem żywicy melaminowej

Do kolby kulistej poj. 200 ml wlewa się 20 g 50-proc. butanolowego roztworu żywicy melaminowo-formaldehydowej, modyfikowanej butanolem, oraz 50 g lakieru gliptalowego. Kolbę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej przez ok. 1 godz w temp. 90—95°, mieszając stale jej zawartość przez wstrząsanie. Po otrzymaniu spoiwa, którego kropla pobrana na szkiełko zegarkowe po ostudzeniu wykazuje jednorodność

i przejrzystość, ogrzewanie przerywa się. Ostudzone spoiwo odstawia się na 1 dobę, a następnie oddziela od drobnych ilości osadów przez dekantację. Następnie wysypuje się do moździerza porcelanowego Ø 25 cm 30 g bieli cynkowej i przez ok. 15 min rozciera się na sucho. Następnie dodaje się do moździerza przy ciągłym ucieraniu w pięciu porcjach uprzednio otrzymane spoiwo gliptalowo-melaminowe. Po dokładnym utarciu emalię rozcieńcza się do konsystencji malarskiej.

Otrzymuje się 100 g emalii gliptalowo-melaminowej, białej. Emalia wysycha w temp. 150° w ciągu 30 min.

Powłoka ma dobrą przyczepność do podłoża metalowego, jest elastyczna i odporna na działanie światła, wody i czynników chemicznych (nie odporna na działanie wodorotlenków). Stosuje się ją do malowania przedmiotów metalowych, jak np. lodówki, pralki, karoserie motocyklowe, samochodowe.

U w a g i

1. Patrz uwaga 2 prep. 42
2. Zbyt silne pienienie w wyższej temperaturze może spowodować wyłanianie się mieszaniny z kolby.
3. Uchodzące pary wody są przyczyną pienienia się mieszaniny.
4. Olej lniany nie rozpuszcza się w 96-proc. alkoholu etylowym. Jednolicerydy zaś rozpuszczają się w alkoholu. Miarą przereagowania całego oleju do jednolicerydów jest więc rozpuszczalność 1 cz. obj. mieszaniny reagującej w 6 cz. obj. 96-proc. alkoholu etylowego. Próbe przeprowadza się co 10 min.
5. Sublimujący bezwodnik ftalowy zatyka chłodnicę zwrotną. Aby do tego nie dopuścić, należy co pewien czas zgarniać bezwodnik ze ścianek chłodnicy z powrotem do kolby przy użyciu odpowiednio długiej bagietki szklanej.
6. Co 0,5 godz od osiągnięcia temp. 240° pobiera się z kolby próbkę kontrolną i oznacza w niej liczbę kwasową oraz bada jej przejrzystość na szkiełku zegarkowym w świetle przechodzącym. Próbką jednorodną, przejrzystą i o $LK = \text{ok. } 25$ uznawana jest za dodatnią.

L i t e r a t u r a

1. Mundy P.: J. Oil and Col. Chem. Assoc. **21**, 96 (1938).
2. Wright S., Du Puis M.: Ind. Eng. Chem. **36**, 1004 (1944).
3. Bourry J.: Resines alkydes-polyesters, Dunod Paris 1952.
4. Sikorski R. T.: Wiad. Chem. **10**, 235 (1956).

102. Tworzywa powłokowe z kalafonii estryfikowanej gliceryną

Opracował R. T. Sikorski

Odczynniki		Aparatura	
Kalafonia ekstrakcyjna	200 g	Kolba kulista z trzema szyjami	750 ml
Gliceryna	20 g	Termometr do 360°	
Tlenek cynkowy	1 g	Chłodnica	
Olej lniany spolimeryzowany (prep. 95)	48 g	Lejek szklany ϕ 4 cm	
Terpentyna	7 g	4 zlewki	250 ml
Benzyna lakowa (tw. 150°)	25 g	Tacka metalowa 25 × 10 cm	
Sykatywa ołowiana (prep. 34) roz- twór 10-proc.	13,3 g	Zlewka porcelanowa (garnek emaliowany)	250 ml
Sykatywa manganowa (prep. 34) roztwór 10-proc.	10,9 g	Szkiełko zegarkowe	
Sykatywa kobaltowa (prep. 34) roztwór 10-proc.	20,6 g	Bagietka ϕ 8 mm	
Azot (lub dwutlenek węgla) z butli		2 ściskacze śrubowe	
		Zestaw do oznaczania liczby kwasowej	

A. Ester glicerynowy kalafonii

Do kolby kulistej z trzema szyjami poj. 750 ml wsypuje się 200 g (0,66 mola) kalafonii. Kolbę ogrzewa się na łaźni piaskowej do temp. 100°, aż do stopienia kalafonii. Następnie załącza się chłodnicę zwrotną, wypełnioną ciepłą (ok. 60°) wodą (1), doprowadza się przez warstwę żywicy stycznie do dna kolby gaz obojętny oraz wstawia do szyjki kolby lejek szklany. Następnie przepuszczając stale gaz obojętny podnosi się stopniowo temperaturę kolby do 180° i przez lejek wlewa się ok. 6,6 g (0,07 mola) gliceryny (2) (ok. 1/3 całkowitej ilości gliceryny) uprzednio dobrze wymieszanej z 0,3 g tlenku cynkowego.

Po ustaleniu silnego pienienia mieszaniny reagującej i osiągnięciu temp. 200° wlewa się do kolby drugą, taką samą jak poprzednio, porcję gliceryny wymieszanej z tlenkiem cynkowym. Po ustaniu pienienia zwiększa się temp. do 230° i wprowadza trzecią, ostatnią porcję, 6,6 g gliceryny zmieszanej z 0,3 g tlenku cynkowego. Dalszą reakcję prowadzi się w temp. 240—260° aż do osiągnięcia liczby kwasowej żywicy ok. 25 (3). Po uzyskaniu dodatniej analizy próbki kontrolnej (jednorodnej i przejrzystej o $LK = \text{ok. } 25$) przełącza się chłodnicę zwrotną na destylacyjną i pod silnym strumieniem gazu obojętnego szybko podnosi się temp. do 300° (4). Po upływie 5—10 min przerywa się ogrzewanie i chłodzi żywicę strumieniem gazu obojętnego do temp. 180° i wylewa na tacę metalową.

Otrzymuje się 205 g estru glicerynowego kalafonii barwy jasnożółtej o temperaturze mięknienia wg Krämera-Sarnowa 85°.

Żywica rozpuszcza się w większości popularnych rozpuszczalników organicznych, jak benzen, benzyna. Stosuje się ją do otrzymywania lakierów i emalii.

B. Lakier olejno-żywiczny z estru glicerynowego kalafonii (5)

16 g estru glicerynowego kalafonii rozdrabnia się w moździerzu porcelanowym, przenosi do zlewki porcelanowej poj. 250 ml i stopniowo ogrzewa na łaźni piaskowej do temp. 100—110°. Po stopieniu żywicy temperaturę obniża się do 80° i do zlewki dodaje 48 g oleju lnianego spolimeryzowanego, ogrzanego do temp. 80°. Po dokładnym wymieszaniu zawartości zlewki temperaturę zwiększa się w ciągu 20 min do 270—280° i ogrzewa przez ok. 1 godz. Gdy pobrana próbka mieszaniny stanie się przezroczysta i jednorodna, obniża się temperaturę stopu do 140—150°. Następnie zachowując wszelkie środki ostrożności (możliwość zapalenia się par rozpuszczalników), wlewa się do zlewki 7 g terpentyny, dokładnie miesza bagietką, a potem wlewa kolejno 13,3 g roztworu żywiczynu ołowianego, 20,6 g roztworu żywiczynu manganowego i 10,9 g roztworu żywiczynu kobaltowego (6). Następnie wyłącza się ogrzewanie i dodaje ok. 25 g benzyny lakowej (7).

Ostudzony lakier odstawia się pod przykryciem do dekantacji.

Otrzymuje się ok. 95 g lakieru olejno-żywicznego, wysychającego od „pyłu” w ciągu 12 godz na „pyłosuchość” i przez 24 godz całkowicie.

Lakier ma dobrą przyczepność do drewna i metali. Odznacza się dostateczną odpornością w warunkach eksploatacji wewnątrz pomieszczeń.

U w a g i

1. Patrz uwaga 2, prep. 42
2. Ilość gliceryny do estryfikacji oblicza się z 10-proc. nadmiarem w stosunku do liczby kwasowej kalafonii.
3. W celu oznaczenia stopnia przereagowania mieszaniny pobiera się co 1/2 godz od momentu całkowitej ilości gliceryny próbki żywicy i oznacza ich liczbę kwasową.

W tym celu odważa się na wadze analitycznej 1—5 g badanej próbki. Następnie próbkę rozpuszcza się w 50—100 g mieszaniny 96-proc. alkoholu etylowego i benzenu (w stosunku wagowym 1 : 1) i miareczkuje się 0,1 m roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny. Równolegle miareczkuje się tę samą ilość mieszaniny rozpuszczalników. Wynik przelicza się na ilość mg wodorotlenku potasowego potrzebnego do zobojętnienia kwasów zawartych w 1 g próbki:

$$LK = \frac{5,611 (v_p - v_s)}{m}$$

v_p — objętość ściśle 0,1 n wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania próbki badanej, ml,

v_s — objętość ściśle 0,1 n wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania ślepej próbki, ml,

m — ciężar badanej próbki, g.

4. Podwyższenie temperatury ma na celu oddestylowanie nadmiaru gliceryny.

5. Ester glicerynowy kalafonii może być używany do otrzymania lakieru rozpuszczalnikowego. Otrzymuje się go przez rozpuszczanie 10 g estru w 40 g mieszaniny składającej się z 20 g 96-proc. alkoholu etylowego, 19 g alkoholu butylowego oraz 1 g ftalanu butylu (zmiękcacz).

Lakier wysycha od pyłu w ciągu 5 min na „pyłosuchość” i przez 10 min całkowicie. Z uwagi na małą odporność chemiczną i mechaniczną, niedostateczną elastyczność i przyczepność lakier ten stosuje się do pokrywania przedmiotów tańszych i na krótsze okresy czasu, np. tańie zabawki.

6. Ilość sykatyw odpowiada 0,5% ołowiu, 0,15% manganu i 0,05% kobaltu w przeliczeniu na olej lniany.

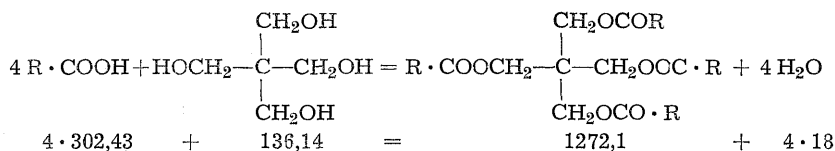
7. W razie potrzeby należy rozcieńczyć lakier benzyną lakową do lepkości ok. 80 sek wg kubka Forda nr 4 w temp. 20°.

Literatura

1. Łazariew A. L., Sorokin M. R.: Chim. Prom. 4, 25 (1945).
2. Fieser L. F.: Chemistry of Natural Products related to Phenantrens, Interscience Publishers. New York 1937.
3. Łazariew A. I., Sorokin M. F.: Żywica syntetyczna (tłum. z ros.). PWT. Warszawa 1957, str. 178, 180.
4. Drinberg A. I.: Technologia substancji błonotwórczych (tłum. z ros.) PWT. Warszawa 1953, str. 298.

103. Tworzywa powłokowe z estru pentaerytrytowego kalafonii

Opracował R. T. Sikorski



R — reszta kwasu abietynowego

Odczynniki

Aparatura

Kalafonia ekstrakcyjna	200 g	Zlewka porcelanowa wysoka	500 ml
Pentaerytryt techn.	24 g	Termometr do 360°	
Tlenek cynkowy	1 g	Zlewka porcelanowa	200 ml
Azot (lub dwutlenek węgla z butli)		4 zlewki	150 ml

Olej tungowy surowy	30 g	Taca metalowa
Olej lniany utleniany (p. prep. 96)	10 g	Bagietka szklana $\varnothing$ 8 mm
Terpentyna	5 g	
Benzyna lakowa (tw. 34)	40 g	
Żywiczian ołowiawy (p. prep. 34)	1,1 g	
Żywiczian manganawy (p. prep. 34)	1,1 g	
Żywiczian kobaltawy (p. prep. 34)	0,2 g	

A. Ester pentaerytrytowy kalafonii

200 g (0,6 mola) kalafonii, o uprzednio oznaczonej liczbie kwasowej (p. prep. 102, uwaga 3) stapia się w zlewce porcelanowej poj. 500 ml ogrzewając na łaźni piaskowej do temp. 150°. Oddzielenie miesza się dokładnie na sucho 24 g (0,18 mola) pentaerytrytu z 1 g tlenku cynkowego (1). Po całkowitym stopieniu kalafonii dodaje się małymi porcjami silnie mieszając i przepuszczając strumień gazu obojętnego, 1/4 całkowitej ilości mieszaniny pentaerytrytu z tlenkiem cynkowym. Następnie zwiększa się temp. do 240—260° i dokładnie mieszając godz wprowadza w ciągu 0,5 godz małymi porcjami resztę mieszaniny pentaerytrytu z tlenkiem cynkowym. Mieszaninę ogrzewa się przez dalsze 10 min do temp. 260° i pobiera próbki żywicy, z której oznacza się możliwie najszybciej liczbę kwasową. Po uzyskaniu żywicy o liczbie kwasowej ok. 20 przerywa się ogrzewanie, chłodzi strumieniem gazu obojętnego do ok. 200° i wylewa na tacę w celu ostudzenia.

Otrzymuje się 200 g (90% wyd. teor.) estru pentaerytrytowego kalafonii. Jest to twarda, krucha żywica o temperaturze mięknięcia wg metody „pierścień — kula” 95—100°, $d = 1,08$ g/cm³. Stosuje się do otrzymywania kompozycji powłokowych.

B. Lakier olejno-żywiczny z estru pentaerytrytowego kalafonii

20 g estru pentaerytrytowego kalafonii rozdrabnia się w moździerzu porcelanowym i wysypuje do zlewki porcelanowej poj. 200 ml. Do zlewki dodaje się następnie 30 g surowego oleju tungowego i stopniowo ogrzewa na łaźni piaskowej do temp. 100—110°. Po ustaleniu pienienia (2) zawartości zlewki zwiększa się możliwie jak najszybciej (3) temp. do 285—290° (w ciągu ok. 10—20 min) i przy ciągłym mieszaniu bagietką dodaje 10 g oleju lnianego utlenionego, przy czym temperaturę mieszaniny zmniejsza się do 200—240°. Po 0,5 godz ogrzewania w tej temperaturze dodaje się stopniowo, przy ciągłym mieszaniu, sproszkowane sykatywy, a mianowicie: 1,1 g topionego żywiczianu ołowiawego, 1,1 g topionego żywiczianu manganawego i 0,2 g topionego żywiczianu kobaltawego. Po wsypaniu sykatyw zawartość zlewki miesza się bagietką utrzy-

mując temp. 220—220° tak długo, aż rozpuszczą się sykatywy, co trwa ok. 0,5 godz. Wtedy pobiera się bagietką kroplę żywicy na szkiełko zegarkowe i po stwierdzeniu przezroczystości i jednorodności żywicy przerywa się ogrzewanie. Następnie mieszaninę chłodzi się do temp. ok. 150°, dodaje ostrożnie 5 g terpentyny oraz 40 g benzyny lakowej, mieszając przy tym stale bagietką szklaną. Tak otrzymany lakier odstawia się pod przykryciem do ostygnięcia i dekantacji.

Otrzymuje się ok. 90 g lakieru olejno-żywicznego, wysychającego na powietrzu w temperaturze pokojowej od „pyłu” w ciągu 8 godz na „pyłosuchość” i przez 18 godz całkowicie.

Lakier odporny jest na działanie wody, czynników atmosferycznych. Stosuje się go do wymalowań zewnętrznych drewna i metali.

U w a g i

1. Tlenek cynkowy jest katalizatorem reakcji. Pentaerytryt używa się w ilości obliczonej wg liczby kwasowej kalafonii użytej do syntezy stosując ok. 10-proc. nadmiar tlenku.

2. Pienienie następuje na skutek odparowywania wody zawartej w surowcach.

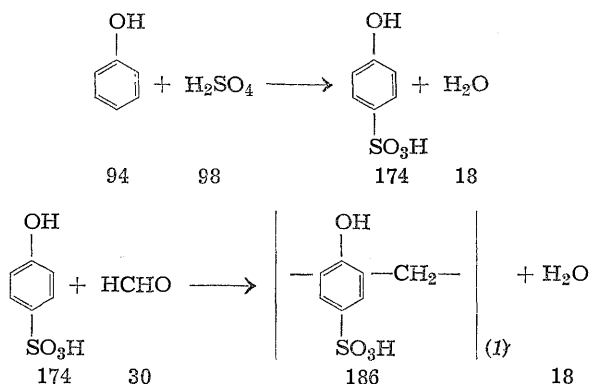
3. Przy zbyt powolnym ogrzewaniu oleju tungowego do tak wysokiej temperatury istnieje niebezpieczeństwo jego zżelowania.

L i t e r a t u r a

1. Szkolman E. E., Morozow I. R.: *Ž. Prikl. Chim.* **22**, 895 (1949).
2. Łazariew A. I., Sorokin M. F.: *Żywice syntetyczne*. PWT Warszawa 1957, str. 183.

104. Silnie kwaśny kationit z kwasu p-hydroksybenzeno-sulfonowego i formaldehydu (kondensacja w środowisku kwaśnym)

Opracował W. Trochimczuk



Odczynniki

Fenol techn.	94 g
Kwas siarkowy stęż.	62 ml
Formalina techn. 36-proc.	83 ml
Węglan sodowy	

Aparatura

Kolba do sulfonowania z trzema szyjami	250 ml
Mieszadło	
Termometr	
Chłodnica zwrotna	
Zlewka	500 ml
Łaźnia olejowa	

Kolbę do sulfonowania z trzema szyjami poj. 250 ml, zaopatrzoną w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, umieszcza się w łaźni olejowej. Po uruchomieniu mieszadła do kolby wlewa się 94 g (1 mol) stopionego uprzednio fenolu i niewielkimi porcjami 62 ml (118 g, 1,1 mola) stęż. kwasu siarkowego (2). Mieszaninę ogrzewa się w łaźni w temp. 95° przez 4 godz.

Otrzymany kwas *p*-hydroksybenzenosulfonowy, uprzednio ochłodzony do temp. 50°, wlewa się do zlewki poj. 500 ml i mieszając bagietką dodaje powoli 83 ml (1 mol) 36-proc. formaliny (3). Temperatura szybko się podnosi i po paru minutach zawartość zlewki żeluje na czerwono-brunatną masę.

Preparat kruszy się na niewielkie kawałki, zobojętnia nasyc. roztworem węglanu sodowego i utwardza w suszarce w temp. 105° przez 12 godz.

Wydajność suchego jonitu w postaci soli sodowej (R-Na) wynosi ok. 155 g. Kationit kruszy się na łamaczu szczękowym.

Wydajność frakcji o średnicy ziarna 0,5—2 mm wynosi ok. 125 g.

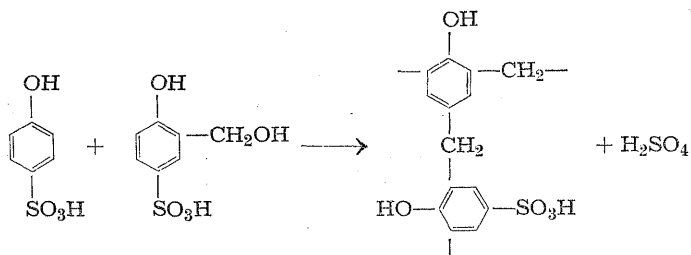
Zdolność wymienna Z_{NaCl} ok. 2,8 mval/g R-Na (4)

Pęcznienie ok. 250%¹

Ciężar nasypowy ok. 0,75 g/ml¹

U w a g i

1. Jonit ulega rozgałęzieniu (usieczkowaniu) prawdopodobnie wg reakcji



2. Operację należy wykonywać pod wyciągiem.

3. Oznaczanie zdolności wymiennej otrzymanego kationitu przeprowadza się metodą dynamiczną^{2,3}, opartą na reakcji



Do szklanej kolumny (rys. II-12) wprowadza się ok. 15 ml kationitu o średnicy ziarna 0,5—2 mm, uprzednio spęcznionego w wodzie.

Następnie jonit poddaje się obróbce przez trzykrotne przepuszczenie przez kolumnę roztworów w następującej kolejności:

- 500 ml 1 n kwasu solnego (regeneracja),
- 500 ml wody destylowanej (mycie),
- 500 ml 1 n wodorotlenku sodowego (wymiana),
- 500 ml wody destylowanej (płukanie).

Obróbka ma na celu rozluźnienie struktury jonitu i wypłukanie zanieczyszczeń. Szybkość przepływu 10—20 ml/min.

Wykonanie oznaczenia. Przez tak przygotowane złożo jonitu przepuszcza się 500 ml 1 n kwasu solnego z szybkością 5 ml/min w celu przeprowadzenia go w postać R-H. Nadmiar kwasu usuwa się przez mycie wodą destylowaną do zaniku odczynu kwaśnego w pobranej próbce wycieku wobec czerwieni metylowej.

Następnie przez wymiennicz przepuszcza się 0,1 n chlorek sodowy z szybkością 2 ml/min aż do zaniku odczynu kwaśnego w pobranej próbce wycieku wobec czerwieni metylowej.

Ilość powstałego kwasu solnego oznacza się przez miareczkowanie 0,1 n wodorotlenkiem sodowym wobec czerwieni metylowej. Oznaczenie zdolności wymiennej przeprowadza się trzykrotnie.

Z kolei jonit przemywa się 250 ml wody destylowanej, usuwa ilościowo z kolumny na sącdek szklany G-1, suszy w temp. 105° do stałej ciężaru i oblicza zdolność wymienną wg wzoru:

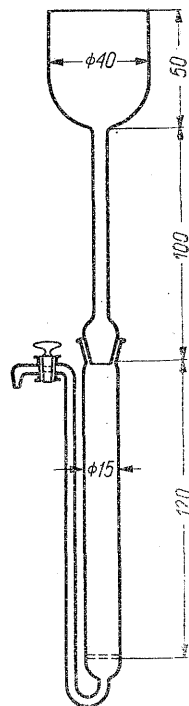
$$Z_{\text{NaCl}} = \frac{0,1 v}{a} \text{ mval/g R—Na}$$

gdzie:

- v — objętość ściśle 0,1 n wodorotlenku sodowego użytego do miareczkowania wycieku, ml,
- a — ilość suchego jonitu, g.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda została opracowana wg Rabka, Lindemana i Buntnera⁴. Jonit o podobnych właściwościach został opisany przez Baumaną⁵, Lurję⁶ i Polaka⁷.

Ogólne wiadomości o syntezie i właściwościach jonitów można znaleźć w monografiach: Kunina⁸, Nachoda⁹ i Šmida¹⁰.



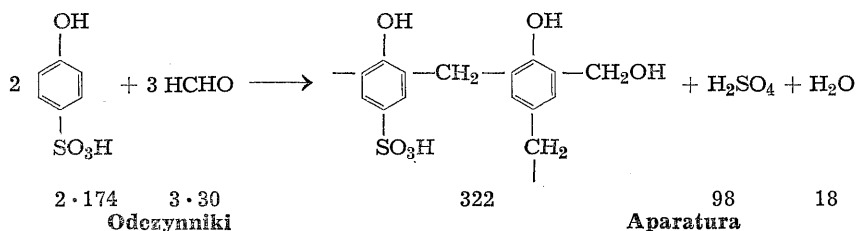
Rys. II-12. Aparatura do oznaczania zdolności wymiennej jonitu

Literatura

1. Tatur H., Nowakowski W.: Jonity — Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT. Warszawa 1955, str. 106.
2. Djurfeldt R., Samuelson O.: Acta Chim. Scand. **4**, 165 (1950).
3. Topp K. W., Pepper N. E.: J. Chem. Soc. **1949** 3299.
4. Rabek T. I., Lindeman J., Buntner E.: Sprawozdanie ITS 1950, str. 30; pat. polski 37 010.
5. Bauman W. C.: Ind. Eng. Chem. **38**, 46 (1946).
6. Lurie J. J.: Zaw. Lab. **13**, 532 (1947).
7. Polak F., Bortel E.: Przemysł Chem. **36**, 660 (1957); **37**, 651 (1958); **38**, 427 (1959).
8. Kunin R., Myers R. J.: Exchange Resins, John Wiley New York 1950.
9. Nachod P. C., Schubert J.: Ion Exchange Technology, Academic Press Inc Publishers New York 1956.
10. Smid J.: Měníče Ionu, Státní Nakladatelství Technické Literatury. Praha 1954.

105. Silnie kwaśny kationit w postaci perełkowej

Opracował W. Trochimczuk



Kwas p-hydroksybenzenosulfonowy
(p. prep. 104) 103 g
Formalina 36-proc. 42 ml
Olej mineralny (I) 600 ml
Benzen techn. 500 ml
Ercantol BX (nekal)
0,2-proc roztwór wodny 1000 ml
Węglan sodowy techn.

2 zlewki 250, 1000 ml
Mieszadło
Wkraplacz
Termometr
Lejek sitowy
Łaźnia wodna

A. Otrzymywanie kondensatu

Zlewkę 250 ml, zaopatrzoną w szybkoobrotowe mieszadło, termometr i wkraplacz, umieszcza się w łaźni wodnej. Po uruchomieniu mieszadła do zlewki wlewa się 103 g (0,55 mola) surowego stopionego (o temp. 50°) kwasu p-hydroksybenzenosulfonowego i chłodzi do temp. 30°. Następnie wkrapla się 42 ml (0,5 mola) 36-proc. formaliny tak, aby temperatura nie przekroczyła 50—55° (2). Przy końcu wkraplania roztwór winien mieć temp. ok. 35°.

Kondensat używa się do otrzymywania kationitu w formie perełek.

B. Otrzymywanie kationitu perełkowego

Do zlewki poj. 1000 ml zaopatrzonej w mieszadło propelerowe (o długości łopatek równej 0,7 średnicy zlewki i szerokości 0,2 ich długości oraz nachyleniu 40°) o ilości obrotów 100—110 obr/min i przy ruchu łopatek przeciwnym ich nachyleniu wprowadza się 600 ml oleju mineralnego. Olej ogrzewa się do temp. 65° i wlewa do niego przygotowany uprzednio kondensat.

Po 1 godz ogrzewania olej chłodzi się, dekantuje od jonitu, a perełki przemycza na lejku sitowym ok. 500 ml. benzenu i ok. 1000 ml gorącego 0,2-proc. roztworu nekalu.

Przemycze perełki zobojętnia się nasyconym roztworem węgla sodowego, myje wodą i suszy w suszarce w temp. 80° przez 12 godz.

Wydajności ok. 80 g, (frakcji o średnicy perełek 0,5—2 mm ok. 70 g) (3, 4).

Zdolność wymienna Z_k — ok. 2,6 mval/g $R-SO_3Na$ (5).

Pęcznienie ok. 10% ¹

Ciężar nasypowy ok. 0,78 g/ml¹

U w a g i

1. Olej wg PN-C 96073 (lepkość ok. $25^\circ E$ w temp. 20°)

2. Przekroczenie tej temperatury może spowodować przedwczesne żelowanie kondensatu.

3. Wielkość otrzymanych perełek zależy od rodzaju i kształtu mieszadła, kierunku i ilości obrotów mieszadła, wysokości warstwy oleju ponad łopatkę mieszadła, stosunku objętości oleju do objętości kondensatu itd.

4. Ze względu na stawianie znacznie mniejszych oporów w czasie przepływu cieczy przez kolumnę wypełnioną kationitem perełkowym w porównaniu z nieregularnym ziarnem, otrzymywanie jonitu w tej formie jest korzystne. Jest on także znacznie odporniejszy mechanicznie.

5. Oznaczenie zdolności wymiennej Z_k patrz prep. 104.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda została opracowana przez Rabka, Lindemana i Buntnera².

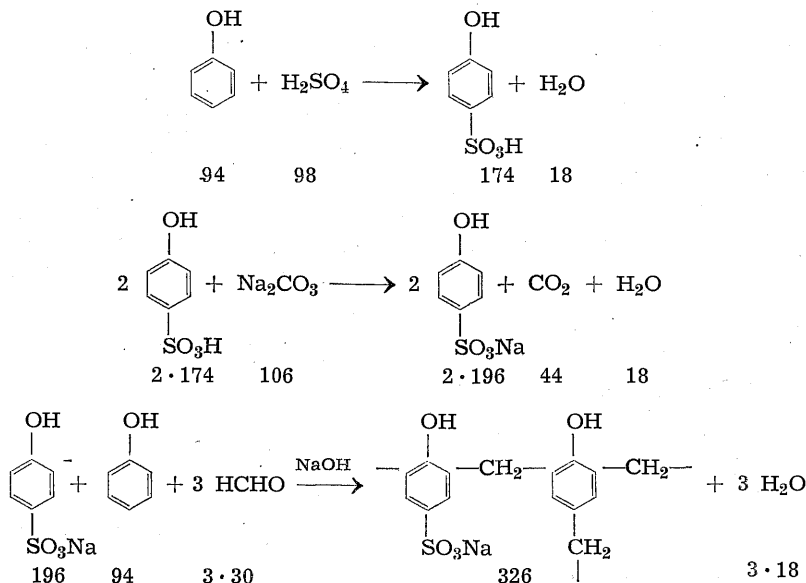
Ogólne wiadomości o syntezie i własnościach wymienniczy jonowych można znaleźć w monografiach Kunina³, Nachoda⁴ i Šmida⁵.

L i t e r a t u r a

1. Tatur H., Nowakowski W.: Jonity — Teoria i zastosowanie w przemyśle. PWT Warszawa 1955, str. 106.
2. Rabek T. I., Lindeman J., Buntner E.: Sprawozdanie ITS 1950, str. 83, pat. pol. 37 011
3. Kunin R., Myers R. J.: Exchange Resins, J. Wiley. New York 1950.
4. Nachod F. C., Schubert J.: Ion Exchange Technology, Academic Press Inc. Publishers. New York 1956.
5. Šmid J.: Měníče Iontu, Státní Nakladatelství Technické Literatury. Praha 1954.

106. Silnie kwaśny kationit z kwasu *p*-hydroksybenzeno-sulfonowego, fenolu i formaldehydu (kondensacja w środowisku zasadowym)

Opracował W. Trochimczuk



Odczynniki

Fenol techn. 94 g
 Formalina techn. 36-proc. 250 ml
 Kwas siarkowy stęż. 28 ml
 Wodorotlenek sodowy, roztwór 20-proc. 40 ml
 Węglan sodowy

Aparatura

Kolba do sulfonowania z trzema szyjami 1000 ml
 Mieszadło
 Chłodnica zwrotna
 Termometr
 Łaźnia olejowa

Kolbę do sulfonowania o trzech szyjach poj. 1000 ml, zaopatrzoną w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, umieszcza się w łaźni olejowej. Po uruchomieniu mieszadła do kolby wlewa się 94 g (1 mol) stopionego uprzednio fenolu i niewielkimi porcjami 28 ml (51 g, 0,5 mola) stęż. kwasu siarkowego.

Mieszaninę ogrzewa się na łaźni olejowej w temp. 95° przez 4 godz. Następnie roztwór ochładza się do temp. 50° i przy ciągłym mieszaniu zobojętnia się go techn. węglanem sodowym wobec lakmusu (1).

Do otrzymanej papki dodaje się 40 ml (0,2 mola) 20-proc. roztworu wodorotlenku sodowego i 250 ml (3 mole) 36-proc. formaliny; wyłącza się i usuwa mieszadło, a zawartość kolby ogrzewa się do temp. 95°. Po osiągnięciu tej temperatury, roztwór staje się klarowny i po paru minutach żeluje. Żel ogrzewa się jeszcze w temp. 100° przez 4 godz.

Miękką masę, po wydobyciu z kolby, rozdrabnia się na niewielkie kawałki, umieszcza na metalowej tacy i utwardza w suszarce w temp. 105° przez 24 godz.

Wydajność suchego jonitu w postaci soli sodowej wynosi 98—120 g.

Kationit kruszy się na łamaczu szczękowym. Wydajność frakcji o średnicy ziarna 0,5—2 mm — ok. 70 g.

Zdolność wymienna (2) $Z_{\text{NaCl}} = \text{ok. } 2,8 \text{ mval/g R-SO}_3\text{Na}$.

Pęcznienie¹ ok. 40%.

Ciężar nasypowy¹ ok. 0,75 g/ml.

U w a g i

1. Węglan sodowy należy wsypywać ostrożnie, gdyż występuje silne pienienie. W przypadku otrzymania zbyt gęstej papki lub nierozpuszczenia się części węgla sodu można dodać ok. 100 ml wody.

2. Oznaczanie zdolności wymiennej jonitu przeprowadza się wg przepisu podanego w prep. 104, uwaga 2.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda została opracowana wg Rabka, Lindemana i Buntnera².

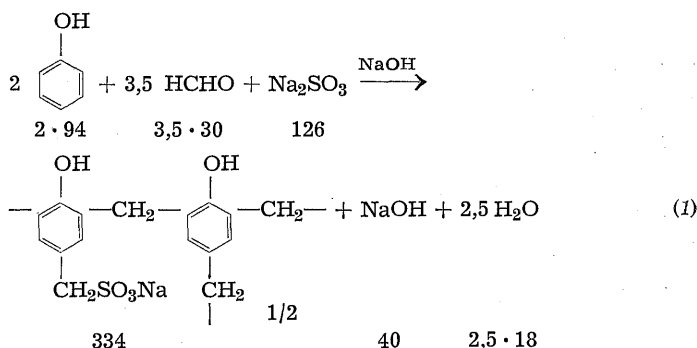
Ogólne wiadomości o syntezie i własnościach wymieniaczy jonowych można znaleźć w monografiach Kunina³, Nachoda⁴ i Šmida⁵.

L i t e r a t u r a

1. Tatur H., Nowakowski W.: Jonity — Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT. Warszawa 1955, str. 106.
2. Rabek T. I., Lindeman J., Buntner E.: Sprawozdanie ITS 1950, str. 55.
3. Kunin R., Myers R. J.: Exchange Resins, John Wiley New York 1950.
4. Nachod F. C., Schubert J.: Ion Exchange Technology, Academic Press. Inc. Publishers New York 1956.
5. Šmid J.: Měníče Iontu, Státní Nakladatelství Technické Literatury. Praha 1954.

107. Silnie kwaśny kationit z kwasu p-hydroksybenzeno-metylenosulfonowego

Opracował W. Trochimczuk



Odczynniki

Aparatura

Fenol techn.	94 g	Kolba do sulfonowania z trzema szy- jami 1 l
Siarczyny sodowy bezw.	63 g	Chłodnica zwrotna
Wodorotlenek sodowy, roztwór 20-proc.	100 ml	Termometr
Formalina techn. 36-proc.	167 ml	Łaźnia olejowa

Kolbę do sulfonowania z trzema szyjami poj. 1 l, zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną i termometr, umieszcza się w łaźni olejowej. Do kolby wlewa się 94 g (1 mol) stopionego uprzednio fenolu. Następnie dodaje się przyrządzoną osobno mieszaninę 167 ml (2 mole) 36-proc. formaliny, 63 g (0,5 mola) bezw. siarczyny sodowego i 100 ml (0,5 mola) 20-proc. roztworu wodorotlenku sodowego.

Mieszaninę ogrzewa się na łaźni w temp. 95° aż do zżelowania roztworu (ok. 4—5 godz).

Otrzymany czerwony żel, po wydobyciu z kolby, rozdrabnia się na niewielkie kawałki, umieszcza się na tacy i utwardza przez ogrzewanie w suszarce w temp. 105° przez 24 godz.

Wydajność suchego jonitu w postaci soli sodowej wynosi 125—150 g (2).

Kationit kruszy się na łamaczu szczękowym.

Wydajność frakcji o średnicy ziarna 0,5—2 mm — ok. 90 g (ok. 60% wyd. teor.).

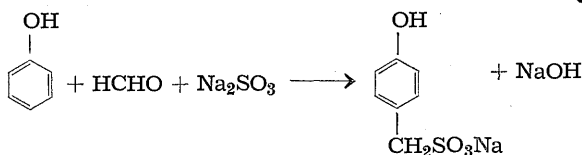
Zdolność wymienna Z_{NaCl} ok. 2,5 mval/g R-Na (2).

Pęcznienie ok. 30%¹.

Ciężar nasypowy ok. 0,7 g/ml¹.

U w a g i

1. W czasie reakcji z fenolu, formaldehydu i siarczyny sodowego powstaje sól sodowa kwasu p-hydroksybenzenometylenosulfonowego:



która wraz z nadmiarem formaldehydu i fenolu, użytym do reakcji, daje kationit.

2. W stanie równowagi z zawartą w powietrzu wilgocią, jonit zawiera 20—25% wody.

3. Oznaczanie zdolności wymiennej jonitu przeprowadza się wg przepisu podanego w prep. 104, uwaga 2.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda została opracowana przez Rabka, Lindemana i Buntnera².

Kondensację można prowadzić także w środowisku kwaśnym².

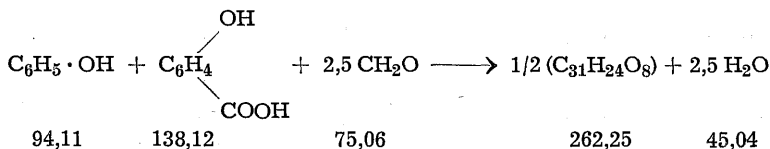
Ogólne wiadomości o syntezie i własnościach wymienniczy jonowych można znaleźć w monografiach: Kunina³, Nachoda⁴ i Šmida⁵.

Literatura

1. Tatur H., Nowakowski W.: Jonity — Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT. Warszawa 1955, str. 106.
2. Rabek T. I., Lindeman J., Buntner E.: Sprawozdanie ITS 1950, str. 41.
3. Kunin R., Myers R. J.: Exchange Resins, John Wiley, New York 1950.
4. Nachod F. C., Schubert J.: Ion Exchange Technology, Academic Press Inc. Publishers, New York 1956.
5. Šmid J.: Měníče Iontu, Státní Nakladatelství Technické Literatury. Praha 1954.

108. Średnio kwaśny kationit karboksylowy z kwasu salicylowego

Opracował T. I. Rabek



Odczynniki

Kwas salicylowy	138 g
Fenol	94 g
Formalina 38-proc.	278 g
Wodorotlenek sodowy 40-proc.	122 g
Kwas solny stęż.	1 ml

Aparatura

Kolba kulista z dwoma szyjami 750 ml
Chłodnica zwrotna
Termometr do 150°
Łaźnia olejowa
Słój Wecka 1,5 l z pokrywą metalową uszczelnioną gumą, zanurzony w cieczy. Ogrzewanie na łaźni olejowej
Porcelanowa kiuweta 18 × 24 cm

W kolbie (1) kulistej z trzema szyjami poj. 750 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr umieszcza się 138 g (1,0 mol) kwasu salicylowego, 158 ml (2 mola) 38-proc. formaliny i 1 ml (0,0125 mola) stęż. kwasu solnego. Roztwór ogrzewa się na łaźni olejowej przez 120 min do temp. 95—98°. Kwas salicylowy stopniowo się rozpuszcza i mieszanina wrze spokojnie. Barwa roztworu ciemnieje i pod koniec wrzenia przybiera kolor fioletowo-czerwony. Po ochłodzeniu do temp. 50° roztwór przelewa się do słoja Wecka z pokrywą metalową uszczelnioną gumą (w pokrywie umieszczona jest chłodnica zwrotna i termometr) i zubożętnia ostrożnie przy nieustannym mieszaniu bagietką ok. 122 g (85 ml, 1,22 mola) 40-proc. roztworu wodorotlenku sodowego aż mie-

szanina wykaże pH ok. 9,6. Następnie dodaje się 94,1 (1,0 mol) kryst. fenolu i po rozpuszczeniu wlewa 120 ml (1,5 mola) 38-proc. formaliny. Mieszaninę ogrzewa się przez 150 min do temp. 98—100°. W tym czasie ciecz stopniowo przechodzi w twardy żel zabarwiony na ciemnoczerwono. Po ostudzeniu żel wyjmuje się ze słoika, kraje nożem na kawałki o wymiarach ok. $2 \times 2 \times 2$ cm i suszy w kiuwecie porcelanowej w następujący sposób: przez 5 godz w temp. 100° i potem 10 godz w temp. 120°. Podczas suszenia żel utwardza się.

Wydajność: 350—370 g surowego produktu.

Surowy produkt kruszy się i odsiewa ziarno o wymiarach 0,4—1,2 mm, wrzuca do wody i po napęcznieniu przemywa wodą (ok. 2—3 l wody) na sicie lub na lejku sitowym z nałożoną gazą lub rzadkim płótnem bawełnianym. Następnie przeprowadza się go w postać wodorową R-H przemywając 1—2 roztworu 0,1 n kwasu solnego i suszy przez kilka dni na misce porcelanowej. Suszenie postaci wodorowej należy prowadzić w temperaturze pokojowej w przewiewnym miejscu. Kationit znajdujący się w równowadze wilgotnościowej z otoczeniem zawiera 10—20% wilgoci.

Zdolność wymienna (statyczna dla roztworu 0,1 n wodorotlenku sodowego) wynosi 3,2 do 3,4 mval/g po przeliczeniu na suchą substancję. Zdolność wymienna teoretyczna równa się 3,8 mval/g.

U w a g i

1. Ze względu na utwardzanie żelu podczas otrzymywania proces prowadzi się dwustopniowo. Najpierw w kolbie kondensuje się wstępnie do małowartościowych produktów, a następnie w słoiku do produktu końcowego. Wyjęcie twardego żelu z kolby z wąską szyjką jest trudne i prawie zawsze połączone z koniecznością stłuczenia.

W zupełnie podobny sposób można otrzymać kationit z kwasu p-hydroksybenzoesowego, różniący się od opisanego zabarwieniem. Kationit ten w postaci wodorowej R-H jest żółty, a w postaci soli R-Na fioletowy. Zdolność wymienna zbliżona do zdolności wymiennej kationitu z kwasu salicylowego.

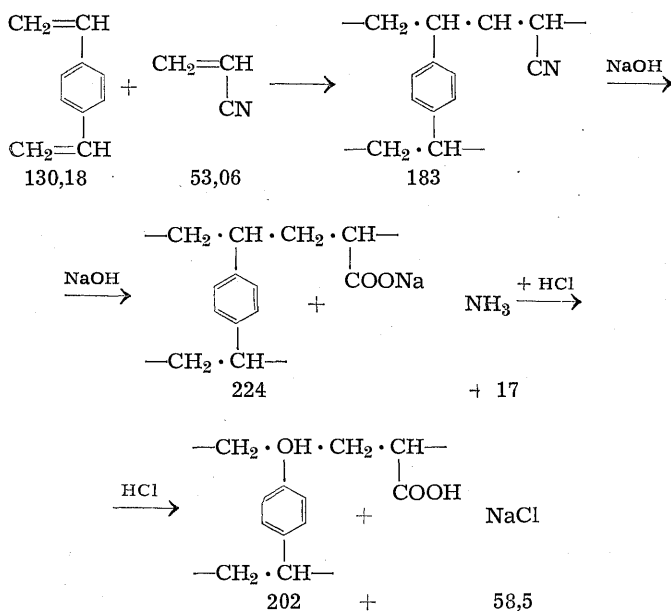
Metody otrzymywania. Kationit z kwasu salicylowego opracowany został przez T. I. Rabka i W. Zielińskiego¹, a analogiczny kationit z kwasu p-hydroksybenzoesowego przez T. I. Rabka i K. Szwartza². Kationit z kwasu salicylowego, fenolu i formaldehydu opisany był przez Kawabe³, jednak bez podania bliższych szczegółów otrzymywania i nieco różniący się od podanego powyżej.

Literatura

1. Rabek T. I., Zieliński W.: Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej — Chemia 6, 3 (1959).
2. Rabek T. I., Szwartz K.: ibid, 6, 11 (1959).
3. Hiroshiki Kawabe, Masage Yanagita: Kagaku Kenkyuko Hokoku, 28, 264 (1952).

109. Średnio kwaśny kationit karboksylowy z akrylonitrylu

Opracował T. I. Rabek



Odczynniki

Akrylonitryl techn.	132 g
Dwuwinylobenzen techn.	13 g
Glikol etylenowy	90 g
Żelatyna fotograficzna	11 g
Chlorek sodowy	20 g
Nadtlenek benzoilu	0,25 g
Benzen	50 ml
Alkohol metylowy bezw.	600 ml
Wodorotlenek sodowy roztwór 30-proc.	850 ml
Kwas solny 1 n 11	

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 1,5 l
Mieszadło z uszczelnieniem hydraulicznym (250 obr/min)
Termometr do 150°
Chłodnica zwrotna ośmiokulkowa
Łaźnia wodna
Łaźnia olejowa
Wkrapacz 100 ml
Zestaw do destylacji pod ciśnieniem normalnym
Kolba destylacyjna 200 ml
Zlewki, lejki sitowe

A. Polimeryzacja akrylonitrylu z dwuwinylobenzenu

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1,5 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne 250 obr/min z uszczelnieniem rtęciowym, chłodnicę zwrotną ośmiokulkową oraz termometr, umieszczonej na łaźni wodnej, rozpuszcza się w temp. 60—70°, mieszając 11 g drobno pokrajanej żelatyny (fotograficzna) w 400 ml wody destylowanej, po czym dodaje się 20 g chlorku sodowego i 90 g glikolu etylenowego. Po całkowitym rozpuszczeniu podanych składników dodaje się jeszcze 50 g (62 ml, 0,94 mola) świeżo przedestylowanego akrylonitrylu (1). Mieszaninę ogrzewa się do temp. 70° i przy nieustannym mieszaniu dolewa, przygotowany w oddzielnym naczyniu roztwór 0,25 g (0,001 mola) nadtlenu benzoilu, 13 g (0,046 mola) techn. dwuwinylobenzenu oczyszczonego od inhibitora (2) oraz 82 g (102 ml, 1,55 mola) świeżo przedestylowanego akrylonitrylu (1) i 50 ml benzenu. Mieszanie powoduje powstanie zawiesiny drobnych kropelek z dodanych monomerów (3). Mieszaninę polimeryzuje się w temp. 70—75° przez 5—6 godz (4).

Po skończonej polimeryzacji twarde perełki polimeru oddziela się od roztworu przez dekantację i przemywa w ten sam sposób pięciokrotnie po 500 ml wody destylowanej o temp. 20—25°, a następnie trzykrotnie po 200 ml alkoholu metylowego. Przemyte perełki kopolimeru suszy się następnie na powietrzu w temperaturze pokojowej.

Wydajność polimeru ok. 100 g (68—70% wyd. teor.) licząc na sumę akrylonitrylu i dwuwinylobenzenu.

B. Hydroliza kopolimeru

W kolbie kulistej z trzema szyjami poj. 1,5 l ogrzewa się nieustannie mieszając, 1130 g (850 ml, 8,5 mola) 30-proc. roztworu wodorotlenku sodowego ze 100 g otrzymanego wg powyższego przepisu kopolimeru. Ogrzewanie w temp. 110° trwa przez 25—30 godz. Wydziela się przy tym amoniak, który odprowadza się do wyciągu lub absorbuje w wodzie. Po przeprowadzonej hydrolizie dekantuje się zużyty roztwór z nad powstałych perełek, które w ten sam sposób przemywa się dziesięciokrotnie po 200 ml wody destylowanej (5). Następnie zalewa się perełki 1000 ml roztworu 0,5 n kwasu solnego i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przy stałym mieszaniu przez 2 godz. Następnie przemywa się kationit (w postaci R-H) destylowaną wodą tak długo, aż przesącz będzie obojętny (zużycie ok. 2 l wody) i suszy najlepiej w próżni w temperaturze nie przekraczającej 40°.

Wydajność 120 g (wydajność hydrolizy grupy —CN ok. 90—94% wyd. teor.).

Otrzymany kationit karboksylowy ma zdolność wymienną rzędu ok. 11 mval/g (86% zdolności teoretycznej) (6).

U w a g i

1. Akrylonitryl należy oczyścić od inhibitora destylując go (tw. 76°) pod zmniejszonym ciśnieniem, przy użyciu długiej chłodnicy i odbieralnika chłodzonego lodem. Podczas destylacji odrzuca się 10% przedgonu, zbiera następnie dalsze 75% destylatu, pozostawiając w kolbie destylacyjnej ok. 15% cieczy. Akrylonitryl użyty do kopolimeryzacji musi być chemicznie czysty.

2. Techniczny dwuwinylobenzen zawiera ok. 40—60% mieszaniny izomerycznych dwuwinylobenzenów oraz 60—40% etylostyrenu i ewentualnie niewielkie ilości dwuetylobenzenu. W opracowaniu niniejszego preparatu stosowano techniczny dwuwinylobenzen o składzie 46% dwuwinylobenzenu i 54% etylostyrenu, co odpowiada 1 molowi dwuwinylobenzenu zawartemu w 283 g mieszaniny i 1 molowi wiązania podwójnego $C=C$ w 89,8 g. Inhibitor usuwa się przez trzykrotne przemywanie 5-proc. roztworem wodorotlenku sodowego w stosunku 1:1 (objętościowo). Do oczyszczenia nie poleca się destylacji, gdyż produkt nadzwyczaj łatwo polimeryzuje, nawet przy destylacji pod próżnią (2—5 mm Hg).

3. Wielkość kropeł zawiesiny mieszaniny węglowodoru i akrylonitrylu zależna jest od kształtu mieszadła i ilości obrotów oraz od wielkości naczynia. Zmieniając ilość obrotów, wielkość skrzydełek mieszadła i odległość od dna kulistej kolby można regulować w dość szerokich granicach wielkość ziarna i rozrzut średnicy ziarna. Wielkości te należy ustalić eksperymentalnie.

4. Okres indukcyjny przy kopolimeryzacji w podanych warunkach wynosi ok. 30 min, potem zaczyna się energiczna polimeryzacja, objawiająca się wzrostem temperatury. Należy wówczas zmniejszyć ogrzewanie lub nawet chłodzić naczynie.

5. Dekantację można przeprowadzić wprost z kolby reakcyjnej, której szyjkę (boczną) obwiązuje się kawałkiem gazy lub rzadkiego płótna.

6. Zdolność wymienną teoretyczną odblicza się z ilości zużytego akrylonitrylu^o do kopolimeryzacji i ilości technicznego dwuwinylobenzenu. Ponieważ zarówno przy kopolimeryzacji skład kopolimeru nie odpowiada składowi mieszaniny wyjściowej, jak i hydroliza grup nitrylowych nie przebiega z wydajnością teoretyczną, przeto uzyskana przez pomiar całkowita zdolność wymienna będzie mniejsza od obliczonej.

Metody otrzymywania. Sposób opisany powyżej (nie opublikowany) opracowany został przez T. I. Rabka i D. Mizię. Kationity tego typu można otrzymać również przez kopolimeryzację dwuwinylobenzenu z kwasem akrylowym (opracowane przez T. I. Rabka, J. Lindemana

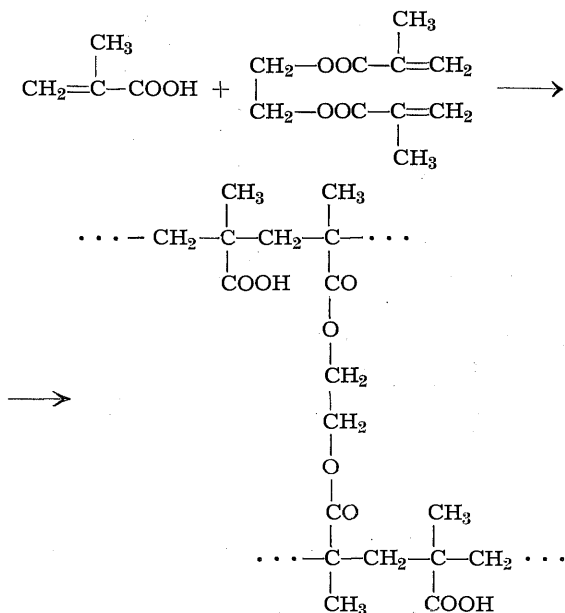
i Z. Malarskiego) (nie opublikowane) lub przez hydrolizę kopolimeru z estru akrylowego i dwuwinylobenzenu, przy czym wg ostatniego sposobu hydroliza przebiega trudno i daje małe wydajności.

Literatura

1. D'Alelio G. C.: pat. amer. 2 340 110 (1944).
2. Montecatini Soc. Gen.: pat. bryt. 778 104 (1957).

110. Kationit karboksylowy

Opracował J. Lindeman



Odczynniki

Kwas metakrylowy	86 g
Nadtlenek benzoilu	86 g
Metakrylan glikolu	9,9 g
Azot techn. z butli	
Roztwór pirogalolu lub odczynnik Fie-	
sera	

Aparatura

Ampułka szklana 150 ml
Płuczka do gazu
Moździerz
Lejek sitowy

Do ampułki szklanej poj. 150 ml (grubość ścianek ok. 1 mm) wprowadza się 0,25 g (1 mol) nadtlenu benzoilu, 86 g (1 mol) kwasu metakrylowego oraz 9,91 g (0,05 mola) metakrylanu glikolu. Zawartość ampułki przedmuchuje się następnie pozbawionym tlenu azotem techn. (1).

Gaz wprowadza się cienką rurką zanurzoną w cieczy. Ampułkę zatapia się w płomieniu palnika szklarskiego (2). Po całkowitym rozpuszczeniu się nadtlenu (mieszać przez wytrząsanie) ampułkę owija się siatką metalową, wstawia do zlewki i umieszcza w suszarce z automatyczną regulacją w temp. 60°. Już po ok. 1 godz. zawartość ampułki zamienia się w białą półprzezroczystą galaretę, a po kilku godzinach twardnieje w zbitą białą masę.

Polimeryzację można uważać za zakończoną po 48 godz (3). Dla wyjęcia nierozpuszczalnego i nietopliwego produktu reakcji konieczne jest zbitie ampułki lub lepiej rozcięcie jej w połowie pilnikiem i rozżarzoną pałeczką szklaną. Przedtem należy koniecznie przekonać się czy wewnątrz naczynia nie panuje podwyższone ciśnienie (przez rozgrzanie do czerwoności zatopionego końca ampułki w płomieniu palnika).

Polimer rozdrabnia się w moździerzu porcelanowym, na łamaczu szczękowym lub w młynku i odsiewa na sitach (0,1—0,8 mm). Preparat myje się na lejku sitowym zimną, a następnie gorącą wodą dla usunięcia nie przereagowanego kwasu metakrylowego i suszy na bibule w temperaturze pokojowej.

Wydajność ok. 80—85 g (84—88% wyd. teor.).

Zdolność wymienna wynosi ok. 6,5 mval/g.

U w a g i

1. Azot techniczny pobrany z butli stalowej przez zawór redukcyjny przepuszcza się przez sprawną płuczkę, wypełnioną roztworem pirogalolu lub odczynnikiem Fiesera.

Roztwór pirogalolu: 1 obj. 25-proc. roztworu wodnego pirogalolu miesza się z 2—3 obj. 30-proc. wodorotlenku potasowego (1 ml roztworu pochłania 12 cm³ tlenu).

Odczynnik Fiesera: 20 g wodorotlenku potasowego rozpuszcza się w 100 ml wody i dodaje 2 g — antrachinonosulfonianu sodu i 15 g techn. (85-proc.) hydrosiarczynu sodowego (ogrzać!).

2. Wszelkie operacje z ampułkami szklanymi (zatapianie, ogrzewanie, otwieranie itp. należy przeprowadzić w okularach ochronnych z grubego szkła.

3. W literaturze można napotkać wzmianki¹, że czyste preparaty kwasu metakrylowego mogą polimeryzować gwałtownie, a nawet wybuchowo. Z tego względu nie poleca się przeprowadzania doświadczeń z ilościami większymi niż podano w przepisie.

Inne metody otrzymywania. Opisany sposób otrzymywania polimeryzacyjnego jonitu karboksylowego podany został przez Howe i Kitchenera². Hutschnecker, Deuel i Solms otrzymali wymieniacze karboksylowe ko-

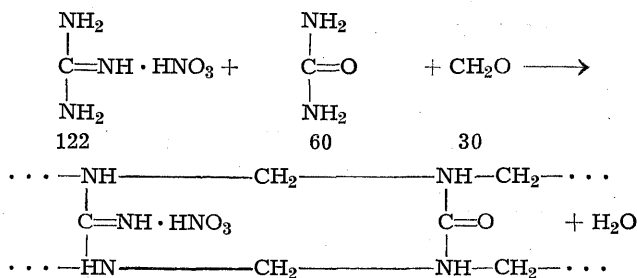
polimeryzujące estry metylowe lub etylowe kwasu akrylowego i metakrylowego z dwuwinylobenzenem i hydrolizując produkty kwasem jodowodorowym⁴. Preparaty o podobnych własnościach można otrzymać przez kopolimeryzację akrylonitrylu z dwuwinylobenzenem i hydrolizę⁵ lub kopolimeryzację kwasu metakrylowego i dwuwinylobenzenu⁶.

Literatura

1. Katchalsky A., Spitnik B.: J. Polym. Sci. 2, 446 (1947).
2. Howe P. G., Kitchener J. A.: J. Chem. Soc. 1955, 2143.
3. Fieser L. F.: J. Am. Chem. Soc. 46, 2639 (1924).
4. Hutschnecker K., Deuel H., Solms J.: Z. Elektrochem. 57, 172 (1953).
5. Rabek T., Mizia D.: Otrzymywanie kationitu karboksylowego z akrylonitrylu i dwuwinylobenzenu 1958 (praca nie opublikowana).
6. Lindeman J., Malarski Z.: Kopolimeryzacja perełkowa kwasu metakrylowego z dwuwinylobenzenem. 1958. (praca nie opublikowana).

111. Anionit mocznikowo-guanidynowy

Opracował J. Lindeman



Odczynniki

Azotan guanidyny	122 g
Mocznik	180 g
Formalina 36-proc.	450 ml
Wodorotlenek sodowy cz. roztwór 10-proc.	
Kwas solny 5-proc.	50 ml
Wskaźnik uniwersalny	

Aparatura

Kolba kulista 1 l.
Łaźnia wodna
Chłodnica zwrotna
Zlewka 1 l
Młynek lub moździerz
Sita (0,1—1 mm)

W kolbie kulistej poj. 1 l zubożętnia się 450 ml (495 g, 6 moli) 36-proc. formaliny 10-proc. roztworem wodorotlenku sodowego wobec kilku kropli wskaźnika uniwersalnego. Do kolby wprowadza się następnie 122 g (1 mol) azotanu guanidyny (1) oraz 180 g (3 mole) mocznika; kroplami dodaje się dalszą ilość wodorotlenku sodowego tak, aby utrzymać pH = 7,5—8. Zawartość kolby ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na wrzą-

cej łaźni wodnej w ciągu 2,5—3 godz. W czasie ogrzewania obserwuje się pochodzące od wskaźnika zabarwienie cieczy i dodaje stopniowo ok. 50 ml 10-proc. wodorotlenku sodowego, aby nie dopuścić do zakwaszenia się roztworu. Ogrzewanie przerywa się po stwierdzeniu, że zakwaszenie małej próbki w probówce 2 n kwasem solnym do $\text{pH} = 3$ wywołuje żelowanie mieszaniny w ciągu 3—4 min. Zawartość kolby przenosi się do zlewki poj. 1 l i w temp. 30—35° zakwasza 50 ml 5-proc. kwasu solnego energicznie mieszając. W ciągu 15—20 min ciepla mieszanina żeluje. Po kilku godzinach mlecznobiały, kruchy żel wyciąga się ze zlewki (2), kraje nożem na kawałki wielkości orzecha laskowego i pozostawia w parownicy w temperaturze pokojowej na przeciąg 12 godz. Parownicę wstawia się następnie do suszarki i utrzymuje w temp. 40°, aż mlecznobiałe kawałki żelu nie zamieniają się w przezroczystą, szklistą masę (ok. 60 godz). Temperaturę suszarki podnosi się po tym czasie stopniowo ok. 20° na dobę aż do temp. 70—80°. Utworzoną żywicę rozdrabnia się na młynku szczękowym, tarczowym lub w móżdzierzu odsiewając frakcję o średnicy ziarna 0,1—1 mm.

Wydajność ok. 370 g (ok. 105 g pyłu o średnicy ziarna mniejszej niż 0,1 mm). Zdolność wymienna ok. 1,5 mval/g (3).

U w a g i

1. Azotan guanidyny otrzymuje się z dobrą wydajnością przez stapianie dwucyjanodwuamidu z azotanem amonowym¹.

2. Żel kurczy się nieco w czasie kondensacji, nie przywiera do szkła a wyjęcie go ze zlewki nie następuje zazwyczaj trudności.

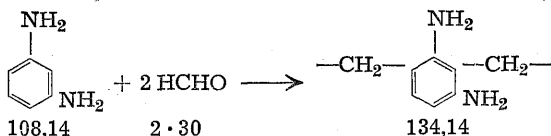
3. Anionit mocznikowo-guanidynowy jest polielektrolitem usiatkowanym, tylko średnio zasadowym, mimo, że, jak wiadomo, guanidyna jest mocną zasadą.

L i t e r a t u r a

1. Davis T. L.: Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, J. Wiley, New York 1932, str. 295.
2. Apalcyn I. E. i współprac.: Jonity i ich primienienije, Standartgiz, Moskwa 1949, str. 95.

112. Anionit słabo zasadowy z *m*-fenylenodwuaminy

Opracował J. Malczewski



Odczynniki

m-Fenilenodwuamina destylowa- na topiona 100-proc.	108,14 g
Kwas solny cz. stęż.	98,0 g
Formalina techn. 38-proc.	180 ml
Lód	

Aparatura

Zlewki 600 ml, 400 ml
Termometr 120°
Parownica
Sita

Do zlewki poj. 600 ml wlewa się 135 g wody, wsypuje 108,14 g (1,0 mol) świeżo rozdrobnionej m-fenilenodwuaminy, dodaje się 98 g (1,0 mol) stęż. kwasu solnego i miesza do całkowitego rozpuszczenia. Następnie dodaje się 135 g lodu w kawałkach utrzymując temp. 7—11°.

Równocześnie do zlewki poj. 400 ml wlewa się 180 ml (2,28 mola) 38-proc. formaliny, do której dodaje się 40 g lodu w kawałkach i doprowadza do temp. 0—3°. Po uzyskaniu przez obydwa roztwory przewidzianych temperatur wlewa się szybko formalinę do roztworu m-fenilenodwuaminy i energicznie miesza. Obserwuje się szybki wzrost temperatury, po 2—3 min roztwór osiąga temp. 25°, po dalszych paru minutach temperatura dochodzi do 50—60°, lepkość mieszaniny wzrasta i całość żeluje. Otrzymany żel jest barwy brązowo-czarnej i ma charakterystyczny przełom muszlowy. Po ostygnięciu żel wyjmuje się, rozdrabnia na kawałki i suszy w suszarce w temp. 80—90° przez kilka-następnie godzin. W czasie suszenia obserwuje się pękanie i samorzutne częściowe rozdrabnianie żelu, aby uniknąć strat należy suszyć w naczyniu przykrytym siatką.

Wysuszony żel jest twardy, czarny o wysokim połysku. Rozdrabnianie przeprowadza się w łamaczu szczękowym za każdym razem odsiewając frakcję o średnicy ziarna 0,4—2 mm.

Otrzymuje się 160—180 g wymieniacza powietrzno suchego.

Własności anionitu

Zdolność wymienna całkowita 4,0—4,5 mval/g R-HCl

Pęcznienie 1,33—1,8

Wytrzymałość mechaniczna, % 77—93

Zawartość azotu metodą Kjeldahla, % 14—16

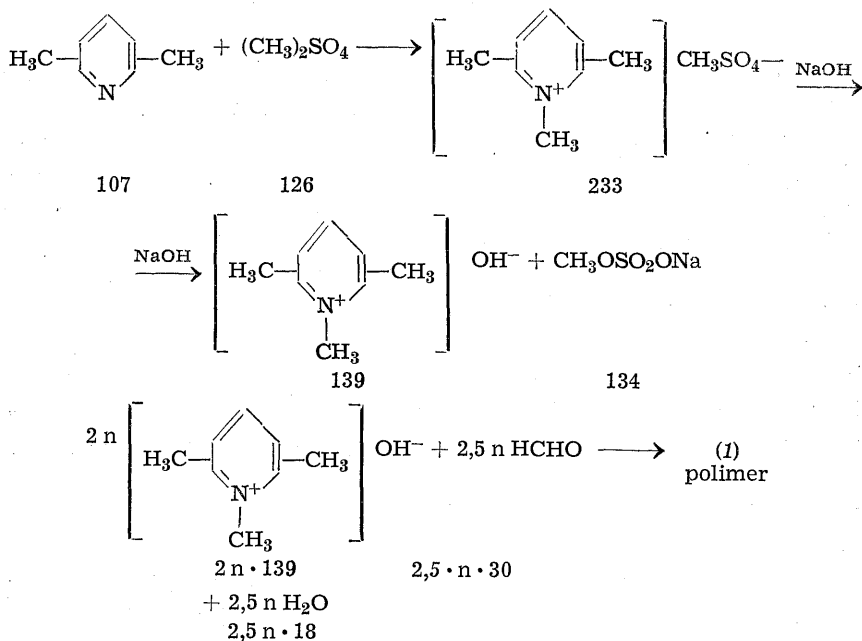
Ciężar nasypowy, g/l 600.

Literatura

1. Rabek T. I., Malczewski J., Tańska A.: *Przem. Chem.* 37 596 1958.
2. Tatur H., Nowakowski W.: *Jonity. Teoria i zastosowanie w przemyśle*, PWT. Warszawa 1955.

113. Anionit silnie zasadowy z 2,6-dwumetylopirydyny (2,6-lutydyny) i formaldehydu

Opracował W. Trochimczuk



Odczynniki

2,6-Dwumetylopirydyna (2,6 lutydyna)	100 ml
Siarczan metylu cz.	110 ml
Formalina techn. 36-proc.	104 ml
Wodorotlenek sodowy, roztwór 25-proc.	200 ml
Kwas siarkowy 25-proc.	500 ml

Aparatura

Kolba kulista z trzema szyjami 500 ml
Mieszadło
Termometr
Chłodnica zwrotna
Wkraplacz
Zlewka 1 l
Łaźnia olejowa

A. Metylosiarczan N-metylo-2,6-lutydyniowy

Kolbę kulistą z trzema szyjami poj. 500 ml, zaopatrzoną w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się w łaźni olejowej (2). Do kolby wlewa się 107 g (100 ml, 1 mol) 2,6-lutydyny (3), a do wkraplacza 126 g (110 ml, 1 mol) siarczanu metylu.

Po uruchomieniu mieszadła i ogrzaniu zawartości do temp. 40°, wkrapla się siarczan metylu tak, aby temperatura nie przekroczyła 80° (ok. 2 godz). Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w temp. 100° przez 3 godz (4).

Otrzymany produkt — metylosiarczan N-metylo-2,6-lutydyniowy ma wygląd gęstego, żółtawego oleju, krystalizującego po dłuższym staniu. Wydajność ok. 200 g (ok. 100% wyd. teor.).

B. Wodorotlenek N-metylo-2,6-lutydyniowy

Do zlewki poj. 1 l, zawierającej 233 g (220 ml, 1 mol) metylosiarczanu N-metylo-2,6-lutydyniowego dodaje się 200 ml wody. Następnie przy ciągłym mieszaniu wlewa się powoli 200 ml 25-proc. roztworu wodorotlenku sodowego tak, aby temperatura nie przekroczyła 70°; roztwór początkowo jasnożółty przybiera barwę jasnozieloną, która w końcu przechodzi w ciemnozieloną.

C. Anionit

Do wodorotlenku N-metylo-2,6-lutydyniowego, oziębionego uprzednio do temp. 30°, dodaje się szybko przy ciągłym mieszaniu 104 ml (1,25 mola) 36-proc. formaliny. Następnie mieszanie przerywa się i usuwa mieszaninę. W ciągu 10—15 min temperatura wzrasta samorzutnie do 60° i zawartość zlewki żeluje. Powstaje elastyczna, ciemnobrązowa żywica o muszlowym przełomie.

Żel utwardza się przez ogrzewanie w suszarce w temp. 105° przez 4 godz. Następnie rozdrabnia się go na niewielkie kawałki, kilkakrotnie przemywa wodą i przeprowadza w postać siarczanową ($R-SO_4$) przez zadanie 500 ml 25-proc. kwasu siarkowego. Koniec procesu przejścia z postaci wodorotlenkowej ($R-OH$) w postać siarczanową ($R-SO_4$) stwierdza się po zmianie zabarwienia w całej masie jonitu, z ciemnobrązowej na żółto-brązową. Nadmiar kwasu siarkowego usuwa się przez mycie wodą do zaniku odczynu kwaśnego.

Anionit suszy się w temp. 100° przez 12 godz.

Wydajność — 130—150 g anionitu w postaci siarczanu (70—80 g wyd. teor. w stosunku do 2,6-lutydyny) (5).

Jonit kruszy się na łamaczu szczękowym. Wydajność frakcji o średnicy ziarna 0,5—2 mm wynosi ok. 70% ilości rozdrabnianego anionitu.

Zdolność wymienna całkowita Z_C ok. 3 mval/g $R-Cl$ ¹.

Zdolność wymienna silnie zasadowa Z_{NaCl} ok. 1,7 mval/g $R-Cl$ (5).

Pęcznienie 150—180%².

Ciężar nasypowy ok. 0,7 g/ml².

U w a g i

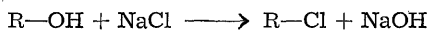
1. Budowa otrzymanego polimeru nie jest dotychczas wyjaśniona.
2. Wszystkie czynności preparatywne należy prowadzić pod wyciągiem. Siarczan metylu i lutydyna są związkami silnie trującymi.

3. 2,6-Lutydynę o dość wysokim stopniu czystości można otrzymać z jej chlorowodoru, który jest produktem odpadkowym po wydzieleniu 3- i 4-metylopirydyn z frakcji oleju lekkiego o *tw.* 140—148°.

143 g (1 mol) chlorowodoru zadaje się 100 ml (1,25 mola) 50-proc. roztworu wodorotlenku sodowego. Warstwę olejową suszy się wodorotlenkiem sodowym i destyluje (*tw.* 142—145°). Wydajność ok. 96 g.

4. Reakcja jest silnie egzotermiczna. Po okresie indukcji szybkość reakcji wzrasta gwałtownie, dlatego też w początkowym okresie należy dodawać niewielkie ilości siarczanu metylu zwiększając szybkość wkraplania w miarę postępu reakcji.

5. Otrzymany anionit oprócz silnie zasadowych (czwartorzędowych) grup czynnych, ma także grupy słabo zasadowe (trzeciorzędowe). Oznaczenie zdolności wymiennej silnie zasadowej anionitu przeprowadza się metodą dynamiczną opartą na reakcji:



Do szklanej kolumny (p. rys. II-12) wprowadza się ok. 15 ml kationitu, o wielkości ziarna 0,5—2 mm, uprzednio spęcznionego w wodzie.

Następnie jonit poddaje się obróbce, przez trzykrotne przepuszczenie przez kolumnę roztworów w następującej kolejności:

a) 500 ml 1 n wodorotlenku sodowego (regeneracja), b) 500 ml wody destylowanej (mycie), c) 500 ml 1 n kwasu solnego (wymiana), d) 500 ml wody destylowanej (płukanie), która ma na celu rozluźnienie struktury jonitu i wypłukanie zanieczyszczeń. Szybkość przepływu 10—20 ml/min.

Wykonanie. Przez złożę jonitu przepuszcza się 500 ml bezwęglanowego wodorotlenku sodowego z szybkością 5 ml/min w celu przeprowadzenia go w postać R—OH. Nadmiar wodorotlenku usuwa się przez mycie świeżo przegotowaną wodą destylowaną do zaniku odczynu zasadowego w pobranej próbce wycieku wobec fenoloftaleiny.

Następnie przez anionit przepuszcza się 0,1 n roztwór chlorku sodu z szybkością 2 ml/min aż do zaniku odczynu zasadowego w pobranej próbce wycieku wobec fenoloftaleiny.

Ilość powstałego wodorotlenku sodowego oznacza się przez miareczkowanie 0,1 n kwasem solnym wobec oranżu metylowego. Oznaczenie zdolności wymiennej przeprowadza się trzykrotnie.

Z kolei jonit przemywa się 250 ml wody destylowanej, usuwa ilościowo z kolumny na sączek szklany G-1, suszy w temp. 105° do stałej wagi i oblicza zdolność wymienną wg wzoru:

$$Z_{\text{NaCl}} = \frac{0,1 \cdot v}{a} \text{ mval/g R-Cl}$$

gdzie:

v — objętość ściśle 0,1 n kwasu solnego użytego do miareczkowania wycieku, ml,
a — ciężar suchego jonitu, g.

Metody otrzymywania. Opisana powyżej metoda opracowana została przez Nadenika³.

Ogólne wiadomości o syntezie i własnościach wymieniaczy jonowych można znaleźć w monografiach Kunina⁴, Nachoda⁵ i Smida⁶.

Literatura

1. Rabek T. I., Malczewski J., Tańska A.: *Przemysł Chem.* **37**, 598 (1958).
2. Tatur H., Nowakowski W.: *Jonity-teoria i zastosowanie w przemyśle*, PWT. Warszawa 1955, str. 106.
3. Nadenik O.: *Chem. Prumysl* **5**, 289 (1955).
4. Kunin R., Myers R. J.: *Exchange Resins*, J. Wiley. New York 1950.
5. Nachod F. C., Schubert J.: *Ion Exchange Technology*, Academic Press Inc. Publishers. New York 1956.
6. Šmid J.: *Měniče Iontu*, Statní Nakladatelství Technické Literatury. Praha 1954.

III. PRZETWÓRSTWO TWORZYW SZTUCZNYCH

114. Prasowanie tłoczyw fenolowych

Opracował J. Malczewski

A. Surowce

Tłoczywo fenolowe stosowane do wyrobu przedmiotów metodą prasowania może być otrzymane wg przepisu podanego w prep. 46; jest ono również ogólnie dostępnym produktem handlowym. Najczęściej stosowanym wypełniaczem do tłoczyw fenolowych jest mączka drzewna, do celów technicznych stosuje się napelniacze mineralne, skrawki tekstylne, włókno azbestowe i inne.

Tłoczywa fenolowe nie są higroskopijne i zawierają nieznaczne ilości wody (ok. 1—3%). Ważną cechą charakterystyczną tłoczywa jest plastyczność, która powinna wynosić ok. 100 mm wg Krahla-Raschiga. Ciężar nasypowy tłoczywa wypełnianego mączką drzewną jest mniejszy niż 2 cm³/G.

B. Urządzenia przetwórcze i wyposażenie pomocnicze

Prasowanie tłoczyw fenolowych przeprowadza się w prasach opisanych na str. 31. W zależności od wielkości nacisku pracy wykonuje się odpowiednią formę zaopatrzoną w ogrzewanie elektryczne (1). Do suszenia i podgrzewania wstępnego konieczne jest przygotowanie suszarki elektrycznej o zakresie do 200° lub generatora wielkiej częstotliwości o mocy 2 kW.

Do tabletkowania tłoczywa używa się tabletekarek.

Temperaturę formy można regulować albo regulatorem temperatury np. Fa-Mig lub autotransformatorem o mocy właściwej dla danego grzejnika (2). Do dozowania tłoczywa konieczna jest waga lub miarka objętościowa. Czas mierzy się zegarem nastawnym. Oprócz tego należy zaopatrzyć się w narzędzia pomocnicze, jak szczypce, skrobak, wykonane z miękkiego metalu (mosiężne lub miedziane) oraz w klucze lub śrubokręty do wykręcania detalu z gwintem.

C. Przygotowanie tłoczywa

Tłoczywo przed prasowaniem wymaga specjalnego przygotowania wówczas, gdy na skutek niewłaściwego przechowywania uległo zawilgoczeniu albo gdy poddaje się go tabletkowaniu.

Podgrzewanie wstępne, jakie często stosuje się, należy zaliczyć do czynności związanych z samym prasowaniem.

Suszenie zawilgoconego tłoczywa przeprowadza się w suszarce w temp. 60—65° przez co najmniej 2 godz. Można również suszyć w generatorze wielkiej częstotliwości, lecz wtedy proces suszenia jest połączony równocześnie z podgrzaniem wstępnym.

Tabletkowanie jest czynnością prostą — posiada istotny wpływ na przebieg prasowania (3), wykonuje się w tabletkarce. W skali laboratoryjnej można wykorzystać do tego celu ręczną prasę do tabletkowania próbek przy oznaczaniu ciepła spalania.

D. Wykonanie prasowania

Przed przystąpieniem do prasowania należy wykonać szereg czynności wstępnych, z których najważniejszymi są ustalenie parametrów prasowania oraz naważki tłoczywa.

Temperatura prasowania tłoczyw fenolowych wynosi 150—180°. Przybliżony czas prasowania określa się przyjmując za podstawę przekrój najgrubszej ścianki wypraski (4). Dla przekroju o grub. 1 mm czas prasowania podwaja się. Dokładny czas prasowania ustala się w toku prasowania w zależności od własności przerabianego tłoczywa.

Wielkość potrzebnego ciśnienia w kG/cm^2 wyznacza się wg wzoru:

$$p_1 = \frac{p_2 \cdot S_1}{S_2}$$

gdzie:

- p_1 — ciśnienie wywierane przez ciecz na tłok prasy (wskazanie manometru),
- p_2 — jednostkowe ciśnienie prasowania, kG/cm^2 ,
- S_1 — powierzchnia prasowania, cm^2 ,
- S_2 — powierzchnia tłoka prasy, cm^2 .

Jednostkowe ciśnienie prasowania zależy od rodzaju tłoczywa i wynosi od 150—500 kG/cm^2 , wartość ciśnienia dla danego rodzaju tłoczywa jest ustalona przez producenta i podawana w warunkach technicznych.

Za powierzchnię prasowania przyjmuje się rzut stempla na płaszczyznę poziomą wliczając w to obrzeże formy, czyli szerokość poziomego rąbka prasowniczego wypraski. Dla wyprasek, których wysokość nie przekracza 50 mm nie wprowadza się poprawki ciśnienia, związanej z wysokością. Ustalenie naważki tłoczywa polega na obliczeniu objętości prasowanego

detalu i przeliczeniu ciężaru produktu przy założeniu ciężaru właściwego tworzywa fenolowego $1,4 \text{ G/cm}^3$, dodając 5% nadmiaru.

Podgrzewanie wstępne tłoczywa przeprowadza się bądź w suszarce elektrycznej w temp. $100\text{--}130^\circ$ przez okres ok. 10—15 min, bądź przy użyciu prądu wielkiej częstotliwości przez 30 sek.

Po wykonaniu powyżej podanych czynności wstępnych przystępuje się do prasowania. W tym celu odważa się na kawałku kartonika tłoczywo w odpowiedniej ilości lub przygotowuje tabletkę. Podnosi górny stolik prasy i wsypuje tłoczywo do formy o właściwej temperaturze. Następnie ostrożnie zamyka się formę przez opuszczenie górnego stolika prasy, stopniowo zwiększa ciśnienie do wysokości obliczonej.

Tłoczywa fenolowe zasadniczo nie wymagają odpowietrzania, nieznaczne ilości pary wodnej i powietrza wydostają się przez szczeliny między stempem a matrycą (5). Po upływie czasu określonego dla danego detalu redukuje się ciśnienie i podnosi stolik górny. Wyjęcie wypraski z gniazda następuje wyrzutnikiem i wtedy wypraskę zdejmuje się. Po wyjęciu wypraski należy dokładnie oczyścić formę z zanieczyszczeń, jakie w niej pozostały. Specjalną uwagę należy zwrócić na dokładne oczyszczenie obrzeża formy. Zanieczyszczenia usuwa się najlepiej przy użyciu sprężonego powietrza. Zanieczyszczenia silnie przylegające usuwa się mosiężnym skrobakiem.

Z kolei przystępuje się do ponownego prasowania, zaczynając od dozowania tłoczywa (6). Otrzymaną wypraskę poddaje się obróbce przez obłamanie rąbków prasowniczych i polerowaniu miejsc po usuniętych rąbkach.

U w a g i

1. Wykonanie formy wymaga dużego doświadczenia i jest zagadnieniem specjalnym. Bliższe dane można znaleźć w literaturze ³.

2. W przypadku gdy w formie nie ma kanałów do wprowadzenia termopary lub termometru, do kontroli temperatury można stosować topniki: ¹

Tł., °C	Nazwa substancji
135	kw. acetylosalicylowy
140	2,6 — dwunitroanilina
145	kw. antranilowy
150	kw. benzyłowy
155	kw. salicyłowy
160	benzanilid
165	pirazon
170	hydrochinon
175	2,4-dwunitroanilina
180	kamfora

3. Tabletkowanie zmniejsza ilość powietrza znajdującego się w tłoczynie, ułatwia, przyspiesza i zwiększa dokładność dozowania, umożliwia łatwiejszą manipulację tłoczynem, zwłaszcza w przypadku stosowania ogrzewania wstępnego.

4. Ogólna reguła dla czasu prasowania tłoczyw fenolowych jest następująca: dla tłoczyw z żywicy nowolakowej 30 sek/mm, — rezolowej 60 sek/mm.

5. W przypadku stwierdzenia bąbli na powierzchni wypraski jedną z przyczyn może być zbyt szczelna forma lub wilgotne tłoczywo i wtedy należy wykonać tzw. odpowietrzenie. Polega ono na otwarciu na krótką chwilę formy, po upływie 0,5 min od momentu zamknięcia.

6. Otrzymana wypraska powinna mieć wysoki połysk, gładką powierzchnię, jednolity kolor, nie powinna mieć skaz, pęcherzy i zdeformowanego kształtu.

Literatura

1. Dobraczyński A., Pochwalski J.: Technologia przetwórstwa tłoczyw termoplastycznych, PWT. Warszawa, Część I 1954, Część II 1956.
2. Praca zbiorowa: Co i jak produkować z tworzyw sztucznych, PWT. Warszawa 1959, str. 161—199.
3. Bucksch W., Briefs H.: Formy do prasowania tworzyw termoutwardzalnych, PWT. Warszawa 1958.

115. Prasowanie tłoczyw melaminowych

Opracował J. Brzeziński

A. Surowce

Tłoczywo melaminowe, stosowane do wyrobu przedmiotów metodą prasowania tłoczonego, może być otrzymane wg przepisu podanego na str. 190, lub też może to być ogólnie dostępny produkt handlowy. Napełniaczem tłoczywa jest bielona celuloza papiernicza.

Cechy tłoczywa melaminowego:

Plastyczność prasownicza, wg metody Krahla-Raschiga 50—180 mm (najczęściej 100 — 140 mm). Warunki oznaczania plastyczności — ciśnienie 300 kG/cm², temp. 150°.

Wilgotność tłoczywa (ilość części lotnych, wydzielonych podczas ogrzewania w ciągu 30 min w temp. 105°) — 5%.

Ciężar nasypowy — poniżej 3,5 cm³/g.

Tłoczywo znajduje się w handlu w postaci puszystego drobnego proszku; 98,5% tłoczywa powinno przechodzić przez sito o 400 oczkach na cm².

B. Urządzenia przetwórcze

Prasowanie tłoczne przedmiotów z tłoczyw melaminowych odbywa się w metalowych, ogrzewanych formach dwudzielnych, umocowanych do stołu prasy. Wymagane ciśnienie podczas prasowania wynosi 200—600 kG/cm². Nacisk prasy zależy od wielkości powierzchni i kształtu prasowanych przedmiotów. Konstrukcja pras została omówiona na str. 31.

C. Przygotowanie tłoczywa i formy

Tłoczywo melaminowe najczęściej prasuje się bez żadnego przygotowania wstępnego. Odpowiednią ilość tłoczywa, zważoną lub zmierzoną objętościowo (zwykle stosuje się 3—5-proc. wagowy nadmiar tłoczywa ze względu na wypływy jego podczas prasowania i częściową stratę wilgotności), wysypuje się wtedy bezpośrednio do otwartej formy, ogrzanej do temperatury prasowania i przeprowadza prasowanie w warunkach, podanych w punkcie V.

Zbytńio zawilgocone tłoczywo podsusza się w temperaturze co najwyżej 60—70°, w warstwie o grubości 30—40 mm, kontrolując co pewien czas zawartość wilgoci w tłoczywie lub oceniając bezpośrednio wygląd otrzymanej wypraski.

W niektórych wypadkach dobre wyniki daje tabletkowanie tłoczywa. Tabletkowanie można wykonywać na zwykłych tabletkarkach, stosowanych do tłoczyw fenolowych, po odpowiednim nastawieniu dozownika. Konieczne jest zachowanie maksymalnej czystości pracy. Ciśnienie należy stosować możliwie najniższe, przy którym otrzymuje się jeszcze trwałe tabletki. Ułatwia tabletkowanie wstępne podgrzanie tłoczywa do temperatury 30—35°. Ciężar właściwy tabletek wynosi 0,8—1 G/cm³. Tabletkowanie tłoczywa pozwala stosować formy o małej komorze zasympowej, zmniejsza pylenie i wydmuchiwanie tłoczywa podczas prasowania oraz umożliwia stosowanie wstępnego podgrzewania tłoczywa.

W celu zwiększenia wydajności form i pras stosuje się podgrzewanie wstępne tłoczywa melaminowego. Podgrzanie wstępne tłoczywa poza formą skraca do minimum czas ogrzewania tłoczywa w formie do temperatury prasowania; zwiększa płynność tłoczywa, co umożliwia obniżenie ciśnienia prasowania; skraca czas utwardzania wyprasek. Stosunkowo najczęściej stosowane jest podgrzewanie tłoczywa w suszarkach lub (co daje znacznie lepsze wyniki, lecz wymaga stosowania drogiej aparatury) podgrzewanie pojemnościowe (dielektryczne) w elektrycznych generatorach wielkiej częstotliwości.

Tłoczywo podgrzewane wstępnie musi być uprzednio tabletkowane — tłoczywa podgrzewane w postaci proszku tracą zbyt szybko wilgoć i plastyczność.

Warunki konwekcyjnego podgrzewania tabletkowanego tłoczywa melaminowego podano w tabl. II-9.

Tablica II-9

Optymalne warunki konwekcyjnego podgrzewania tłoczyw aminowych

Temperatura podgrzewania °C	Czas podgrzewania min	Wzrost płynności %
160	3	60
140	5	45
120	7	35

Podgrzewanie pojemnościowe tłoczywa melaminowego ma szereg zalet w porównaniu z podgrzewaniem konwekcyjnym, a mianowicie — szybkość podgrzewania jest znacznie większa (co do minimum zmniejsza wysychanie tłoczywa i umożliwia podgrzanie tłoczywa do wysokiej temperatury), tłoczywo nagrzewa się i utwardza równomiernie w całej masie, ponieważ podczas podgrzewania pojemnościowego tabletkka tłoczywa nagrzana jest silniej wewnątrz, niż na powierzchni.

Tabletkowane tłoczywo umieszcza się pomiędzy elektrodami kondensatora w zmiennym polu elektrycznym w specjalnych piecach ogrzewczych.

Czas podgrzewania zależy od wielkości i ilości tabletek, odległości elektrod (przede wszystkim od odległości górnej elektrody od powierzchni tabletki) oraz od przyłożonej mocy generatora — dlatego też należy go ustalać każdorazowo w próbach. Na przykład czas podgrzewania tabletek melaminowych o wysokości 11 mm, przy odległości elektrod 18 mm i przyłożonej mocy generatora 300 W wynosi 60—120 sek. Szybkość podgrzewania wzrasta przy zbliżeniu elektrod i zwiększeniu przyłożonej mocy. Podgrzane tłoczywo należy bezzwłocznie umieścić w formie, ponieważ opóźnienie prasowania powoduje spadek plastyczności. Dzięki podgrzewaniu pojemnościowemu można skrócić około 3-krotnie czas utwardzania tłoczywa w formie w porównaniu z czasem prasowania tłoczywa nie podgrzanego. Podgrzewanie pojemnościowe, dzięki skróceniu czasu prasowania, umożliwia także podwyższenie temperatury prasowania tłoczywa melaminowego powyżej normalnej górnej granicy 165°, co wpływa na dalsze skrócenie czasu prasowania.

Przygotowanie formy do prasowania jest identyczne, jak w przypadku tłoczyw fenolowych (p. str. 323).

D. Wykonanie prasowania

Cykl prasowania tłoczego można podzielić na następujące czynności i etapy: załadowanie tłoczywa do formy, wstępne podgrzanie przed przyłożeniem ciśnienia, odpowietrzenie, zamknięcie formy, przyłożenie pełnego ciśnienia, okres utwardzania wypraski, utworzenie formy i wyrzucenie wypraski oraz oczyszczenie formy.

Dozowanie tłoczywa do formy, odpowietrzenie i czyszczenie formy omówiono przy prasowaniu tłoczyw fenolowych na str. 323. Specyficzne dla tłoczywa melaminowego są z jednej strony warunki prasowania przedmiotów, z drugiej zaś — sposoby oceny dobrej wypraski. Metodę oceny dostatecznego utwardzenia podano w p. E.

Czas prasowania tłoczywa do osiągnięcia pełnego utwardzenia wypraski zależy od temperatury formy oraz od grubości ścianek prasowanego przedmiotu. W tabl. II-10 podano minimalne czasy, w sek/mm,

Tablica II-10

Warunki prasowania tłoczyw aminowych

Grubość wypraski mm	Minimalny czas prasowania*) w sek/mm grubości w temperaturze, °C											
	135		140		145		150		155		160	
	Mo	Mel	Mo	Mel	Mo	Mel	Mo	Mel	Mo	Mel	Mo	Mel
1	x	240	200	200	75	150	25	120	18	80	—	70
2	x	120	120	100	45	70	20	50	18	40	12	30
3	x	90	90	70	45	50	20	45	15	35	12	25
5	x	65	65	55	40	45	25	40	—	30	—	25
7	x	60	60	50	35	40	35	35	—	30	—	25
10	x	55	60	45	45	35	—	35	—	30	—	25

*) Mo — tłoczywo mocznikowe, Mel — tłoczywo melaminowe, x — bardzo długi.
Obszerniejsze dane na temat przetwórstwa tłoczyw aminowych znaleźć można w monografii J. Brzezińskiego i Z. Wirpszy. 1

Literatura

1. Brzeziński J., Wirpsza Z.: Aminoplasty, PWT. Warszawa 1960, str. 93—193.

dla prasowania tłoczywa melaminowego w zależności od temperatury formy i grubości wypraski. Korzystając z tabl. II-10 należy pamiętać, że im grubsza jest wypraska, tym trudniej ją wyprasować w wysokiej temperaturze z powodu powstawania większych naprężeń wewnętrznych oraz że prasowaniu w wyższych temperaturach towarzyszy spadek plastyczności tłoczywa. Poza tym w temperaturach wyższych stosunkowo łatwo można przehartować wypraskę.

E. Badanie gotowych wyprasek

Dobra wypraska melaminowa nie powinna mieć żadnych widocznych wad, jak pęknięcie, pęcherze, odkształcenie od właściwego kształtu, niejednakowe zabarwienie powierzchni, powierzchniowe zbielenie lub zmatowienie itp. Poza tym podstawowe znaczenie ma odporność wypraski na działanie wrzącej wody. Najlepsze wyniki dla oceny tej własności daje tzw. test barwnikowy. Polega on na 30-minutowym gotowaniu wypraski melaminowej w 0,01-proc. wodnym roztworze zasadowego barwnika, np. rodaminy. Po próbie tej nie występują żadne zmiany na wypraskach dostatecznie utwardzonych, natomiast powierzchnie niezupełnie utwardzone barwią się wyraźnie.

Poniżej zestawiono najczęściej spotykane błędy przy prasowaniu, ich przyczyny oraz sposoby zapobiegania:

1. Występowanie pęcherzy na powierzchni przedmiotu. Przyczyny:
a) Zbyt krótki czas prasowania lub zbyt niska temperatura formy. W tym przypadku wypraska łatwo się paczy, a odporność jej na działanie wrzącej wody jest niedostateczna. b) Temperatura formy zbyt wysoka lub czas prasowania zbyt długi. W tym przypadku obok pęcherzy na powierzchni występują drobne pęknięcia (efekt rybiej łuski). Przy znacznym przekroczeniu czasu lub temperatury prasowania wypraski melaminowe lekko żółkną.

2. Przy oglądaniu pod światło przeświecającej wypraski widoczne są białe ślady, podobne do śladów od posypanej mąki. W tych miejscach ciśnienie prasowania było zbyt niskie lub też przyłożono je zbyt późno. Można to przypisać: a) zbyt wolnemu zamykaniu formy, zwłaszcza przy prasowaniu w wyższych temperaturach, b) zbyt małej ilości tłoczywa w formie, c) zbyt niskiemu ciśnieniu prasowania, d) zbyt małej plastyczności tłoczywa.

4. Na powierzchni wypraski występują na przemian smugi nieprzezroczyste i przeświecające lub też rozwarstwienia. Przyczyny: tłoczywo jest zbyt wilgotne lub ma za dużą plastyczność. Należy podsuszyć tłoczywo lub przedłużyć podgrzewanie wstępne, aż do obniżenia wilgotności i płynności tłoczywa.

5. Powierzchnia wypraski jest niejednakowo zabarwiona; zjawisko to występuje głównie na przedmiotach zielonych i niebieskich, gdyż barwniki te są niezbyt trwałe i odporne na temperaturę prasowania; przy nierównomiernym nagrzaniu powierzchni formy następuje miejscowy rozkład barwnika.

116. Otrzymywanie laminatów termoutwardzalnych (fenolowych i mocznikowych)

Opracował J. Malczewski

Surowce

Żywica rezolowa, roztwór alkoholowy
(p. prep. 36) (1) 250 g
Żywica mocznikowo-formaldehydowa
(1,2) ok. 250 g
Dwuchlorohydryna gliceryny 5 g
Papier z celulozy bielonej (3) ok. 100 g
Papier z celulozy niebielonej (3) ok. 100 g

Aparatura

Prasa do laminatów (str. 33)
Chromowane płyty przekładkowe
Maszyna impregnacyjna lub kiuweta fotograficzna (str. 29)
Suszarka laboratoryjna do 200°

A. Przygotowanie papieru i impregnacja

Papier tnie się na paski o szer. 10 cm i dług. ok. 60 cm i waży. Następnie impregnuje się w sposób podany na str. 29. Przeprowadzając impregnację żywicą mocznikową dodaje się uprzednio 1% wag. dwuchlorohydryny gliceryny. Zaimpregnowany papier suszy się w temperaturze pokojowej zawieszając paski za pomocą spinaczy biurowych na rozpiętym drucie w przewiewnym miejscu. Suszenie trwa ok. 20 godz. Po wysuszeniu waży się zaimpregnowany papier i jeżeli zaimpregnowany papier zawiera 50% żywicy, to uważa się impregnację za zakończoną. Gdy papier zawiera zbyt małą ilość żywicy, poddaje się go ponownie impregnacji stosując żywicę bardziej rozcieńczoną (np. roztwór 20-proc.) (4).

B. Prasowanie

Paski papieru tnie się na kawałki o wymiarach 10×10 cm i do prasowania układa pakiet składający się z 24 arkuszy (5). W przypadku prasowania laminatów fenolowych przed prasowaniem należy przygotowany pakiet włożyć na 20 min do suszarki o temp. 100° w celu częściowego utwardzenia żywicy.

Warunki prasowania dla laminatów są następujące:

Czynniki	Laminaty	
	mocznikowe	fenolowe
Temperatura, °C	120 — 140	145 — 160
Czas, min	8 — 10	8 — 10
Ciśnienie jednostkowe kG/cm ² początkowe	20	20
końcowe	70 — 100	70 — 100

Obliczenie ciśnienia prasowania przeprowadza się wg wzoru podanego na str. 324. Powierzchnia prasowania wynosi 100 cm^2 .

Przygotowany do prasowania pakiet układa się na blasze przekładkowej i umieszcza w prasie, której płyty zostały nagrzane do temperatury właściwej dla danego typu żywicy. Podnosi się stolik dolny, wywierając powoli ciśnienie do wysokości 20 kG/cm^2 i utrzymuje to ciśnienie przez 2—4 min. Następnie zwiększa się ciśnienie jednostkowe do $70\text{—}100 \text{ kG/cm}^2$ i przy tym ciśnieniu utrzymuje przez cały czas konieczny dla danej grubości wypraski.

Jeżeli prasuje się na prasie, która ma chłodzenie wodne płyt grzejnych, to włącza się wodę chłodzącą i wyjmuje płytkę prasowaną w temp. ok. 20° . W przypadku gdy chłodzenia nie ma, należy po zakończonym prasowaniu wyłączyć ogrzewanie i odczekać aż temperatura zmniejszy się do $60\text{—}70^\circ$ i w tej temperaturze należy zredukować ciśnienie i wyjąć płytkę (6).

Po wyjęciu płytkę poddaje się obróbce w celu otrzymania właściwego rozmiaru i równaniu krawędzi.

Płytkę powinna charakteryzować się połyskiem, gładką powierzchnią, jednorodnym zabarwieniem, brakiem pęcherzy, musi mieć jednakową grubość i nie może paczyć się.

U w a g i

1. Ilości żywicy dotyczą impregnacji ręcznej w kiuwecie. W przypadku dysponowania maszyną impregnacyjną ilość stosowanej żywicy zależy od pojemności korytka i jest wielkością zmienną.

2. Żywicę mocznikową do laminatów można otrzymać wg przepisu na otrzymywanie kleju mocznikowego (p. prep. 52) z tym, że kondensację należy przerwać w momencie, gdy żywica ma strącalność 5. Wszystkie inne operacje i parametry są identyczne.

3. Jako papieru z celulozy bielonej używa się papieru zwanego surówką do kwasowania o gramaturze 80 g/m^2 , a jako papieru z celulozy niebielonej — papieru nieklejonego, bez wypełniaczy o gramaturze 80 g/m^2 .

Jeżeli przeprowadza się impregnację na maszynie impregnacyjnej, to należy stosować papier w roli o odpowiedniej szerokości.

4. Wtórna impregnację można przeprowadzić żywicą rozcieńczoną; żywicę fenolową rozcieńcza się przez dodatek denaturatu, żywicę mocznikową wodą.

5. 24 arkusze papieru złożone w pakiet dają po wyprasowaniu płytkę o grub. 2 mm.

6. Jeżeli bezpośrednio po zakończeniu prasowania zredukuje się ciśnienie i w temperaturze prasowania wyjmie płytkę, to wykazuje ona

tendencje do paczienia się. Dlatego po zakończeniu prasowania wyłącza się ogrzewanie, a pozostawia ciśnienie i wyjmuje produkt z prasy w obniżonej temperaturze.

Literatura

1. Pochwalski J.: Fenoplasty. PWT. Warszawa 1955.
2. Brzeziński J., Wirpsza Z.: Aminoplasty. PWT. Warszawa 1960, str. 193—217.
3. Szugał J. Ł., Baranowski W. W.: Słoistyje płastiki, Goschimizdat. Moskwa 1953.

117. Formowanie wtryskowe tłoczyw termoplastycznych

Opracował J. Lindeman

Surowce

Tłoczywo termoplastyczne w ziarnach
lub granulkach (polistyren, octan celulozy, stylon)

Aparatura

Wtryskarka ręczna 10-gramowa
lub
Wtryskarka półautomatyczna 30-gramowa (p. str. 37)
Forma stalowa

Na płytach formowych wtryskarki mocuje się obie połówki formy, a następnie obracając kluczem śruby mocujące ustawia płyty tak, aby po zamknięciu formy była ona silnie i szczelnie dociskana do ustnika. Należy zwrócić uwagę, aby płyty były ustawione względem siebie równolegle i forma zamykała się lekko, bez oporu. Ramiona dźwigni zamykającej formę powinny po uciśnięciu sprężyn ustawiać się w końcowej blokującej pozycji. Po sprawdzeniu i ewentualnym wyregulowaniu śrub nastawczych wyrzutnika i skoku tłoka doprowadza się wodę do chłodzenia tłoka i formy i włącza ogrzewanie elektryczne cylindra (1). Do cylindra wsypuje się równocześnie przez lej zasypowy porcję tworzywa odpowiadającą w przybliżeniu ciężarowi otrzymywanej kształtki. Temperaturę cylindra reguluje się autotransformatorem tak, aby nie przekraczała ona wartości podanych w tabl. VI-11 dla odpowiedniego rodzaju tworzywa.

Po ustaleniu się temperatury uruchamia się wtryskarkę nie zamykając przy tym formy. Początkowo ruch tłoka usuwa z cylindra powietrze, dopiero po dwóch, trzech suwach z ustnika zaczyna wydobywać się tworzywo (2). Za każdym razem przed uruchomieniem tłoka uzupełnia się zapas tworzywa wsypując odmierzone porcje do leja zasypowego. Po stwierdzeniu, że ustnik opuszcza jednorodną, czystą masę można przystąpić do właściwego wtrysku. Zazwyczaj kilka pierwszych wtrysków nie udaje się ze względu na zbyt małą lub zbyt dużą ilość tworzywa

podaną do leja zasypowego. Optymalną ilość materiału ustala się w próbach. Czas zamknięcia formy powinien być możliwie krótki — zależy on od grubości formowanej kształtki, rodzaju i temperatury wtryskiwanego materiału oraz od intensywności chłodzenia formy. Zwykle wynosi

Tablica II-11

Temperatura cylindra i formy przy wtrysku

Tworzywo	Temperatura cylindra °C	Temperatura formy °C
Polistyren	160—210	25—40
Stylon*)	220—230	50—70
Octan celulozy (plastyfikowany)	170—210	25—30
Polietylen	180—230	45—60

*) Przed użyciem do formowania na wtryskarce stylon należy wysuszyć w suszarce próżniowej przy ciśnieniu 30—40 mm Hg w temp. 90—100° w ciągu 7—15 godz.

on od 2 do 20 sek. Przy zbyt krótkim czasie zamknięcia niedostatecznie schłodzone kształtki opuszczające formę deformują się, a nieskrzepnięty wlewek zrywa się w kanale dolotowym (zamiast bezpośrednio za ustnikiem) i blokuje dopływ tłoczywa przy następnym wtrysku (3). Kanał dolotowy i ustnik oczyszcza się w razie potrzeby drutem mosiężnym lub z twardej miedzi. W przypadku uwięźnięcia kształtki w formie należy próbować usunąć ją przez podważenie spłaszczonym na końcu prętem mosiężnym lub gdy pozwala na to konstrukcja formy, usunąć tworzywo po jej odkręceniu od maszyny i rozłożeniu na części. Stosowanie zamiast mosiądzu czy miedzi narzędzi stalowych jest niedopuszczalne i prowadzi nieuchronnie do uszkodzenia polerowanej wewnętrznej powierzchni formy.

Wlewki odcina się lub odłamuje od gotowej kształtki, a pozostałe nierówności usuwa się na szlifierce lub pilnikiem (4).

U w a g i

1. Przy wtrysku stylonu konieczne jest ponadto wkręcenie specjalnego ustnika uniemożliwiającego wyciekanie stopionego tworzywa. Otwór ustnika otwiera się automatycznie z chwilą zamknięcia formy.

2. Wytłoczony w kilku pierwszych wtryskach materiał jest zwykle zanieczyszczony resztkami polimeru z poprzednich szarż.

3. W przypadku urwania wlewka wtryskarce wolno uruchomić dopiero po oczyszczeniu kanału i usunięciu skrzepniętej masy.

4. Przy zmianie rodzaju tworzywa lub zmianie koloru do cylindra wprowadza się ziarna odpadkowego polietylenu, który wypiera z cylindra niepożądany materiał. Taki polietylen może być wykorzystany do tego celu wielokrotnie.

Inne metody

Tworzywa termoplastyczne można również formować metodą przetłoczną na prasie przy użyciu specjalnej formy ogrzewanej parą pod ciśnieniem i chłodzonej wodą. Wtrysk na prasach opisał Stein².

Ogólny opis konstrukcji wtryskarek i techniki wtrysku podał Bojarski^{3, 4}. Szczegóły konstrukcji form (pojedynczych i wielokrotnych) zarówno dla wtrysku, jak i prasowania przetłocznego termoplastów można znaleźć w podręczniku Sandelowsky'ego⁵.

Literatura

1. Redfarn C. A., Allcott A.: *Experimental Plastics for Students* Iliffe London 1949, str. 58.
2. Stein G.: *Plaste u. Kautschuk* 2, 59 (1955).
3. Bojarski J.: *Obsługa wtryskarek w przemyśle tworzyw sztucznych*. PWT Warszawa 1956.
4. Bojarski J.: *Wtryskarki*. PWT Warszawa 1960.
5. Sandelowsky S.: *Bearbeitungswerkzeuge für Kunststoffe*. O. Maier Verlag Ravensburg 1955, str. 198—209.

118. Wytłaczanie tworzyw termoplastycznych

Opracował J. Lindeman

Surowce

Tworzywo termoplastyczne do wytłaczania (zmiękczone polichlorek winylu, zmiękczone octan celulozy, polietylen) (1)

Aparatura

Wytłaczarka laboratoryjna z ustnikiem profilowym

Do głowicy wytłaczarki przyśrubowuje się ustnik profilowy, doprowadza wodę chłodzącą ślimak i włącza ogrzewanie poszczególnych segmentów i głowicy. Po 20—30 min reguluje się temperaturę tak, aby głowica i ustnik miały temperaturę nominalną dla danego tworzywa (patrz tabl. II-12), pierwszy segment (licząc od głowicy) temp. o 10—20° niższą, drugi zaś i trzeci niższą odpowiednio o 30 i 40° (2).

Po uzyskaniu odpowiedniej temperatury uruchamia się silnik wytłaczarki napędzający ślimak i wprowadza ostrożnie tworzywo do otworu zasypowego. Przybliżoną ilość tworzywa, jaką należy wprowadzić do wytłaczarki na jednostkę czasu, można w przybliżeniu obliczyć z przekroju profilu i szybkości wytłaczania. Gorący profil opuszczający dyszę chłodzi się na gładkiej metalowej płycie lub wprowadza do blaszanej

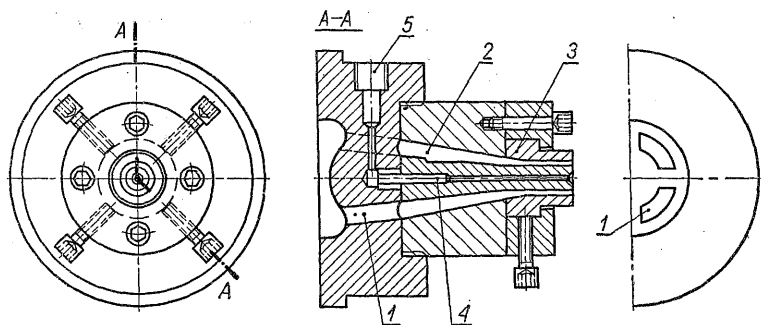
Tablica II-12

Temperatura wytłaczania tworzyw termoplastycznych

Tworzywo	Temperatura ustnika °C
Zmiękczone polichlorek winylu	160–165
Zmiękczone octan celulozy	140
Polietylen	150–170 (normalne profile) 200–220 (cienkie profile)

rynienki dług. ok. 1 m, wypełnionej wodą. Po kilku minutach wytłaczania koryguje się temperaturę głowicy i poszczególnych segmentów. Powierzchnia wytłaczanego profilu powinna być równa i gładka; uszkodzenia powierzchni świadczą zwykle o zbyt niskiej temperaturze segmentów lub ustnika.

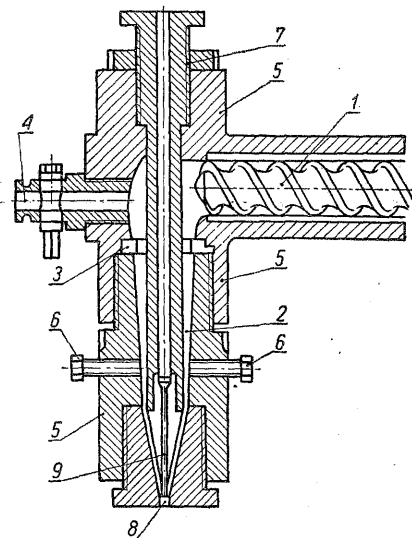
Przy wytłaczaniu profili pustych wewnątrz (rurki) do specjalnego ustnika (patrz rys. II-13) wprowadza się sprężone powietrze z kompresora



Rys. II-13

regulując odpowiednio jego ilość zaworem szpilkowym. Do pokrywania przewodów miedzianych zmiękczone polichlorek winylu służy głowica pokazana na rys. II-14.

Wytłaczarkę oczyszcza się bezpośrednio po ukończeniu wytłaczania, gdy jest ona jeszcze gorąca. Po wyłączeniu napędu i ogrzewania odkręca się w tym celu ustnik i głowicę (3) i oczyszcza je mechanicznie łopatką i drutem mosiężnym. Następnie uruchamia się na chwilę silnik wytłaczarki, aby reszta materiału spomiędzy cylindra i ślimaka została wy ciśnięta na zewnątrz.



Rys. II-14. Głowica wytłaczarki do pokrywania przewodów: 1 — ślimak, 2 — komora, 3 — siatka, 4 — kran spustowy, 5 — korpus, 6 — bolce ustawiające, 7 — rdzeń, 8 — ustnik, 9 — kanał dla drutu

U w a g i

1. Sposób przygotowania tłoczyw z polichlorku winylu i octanu celulozy opisano na str. 230 i 265.

2. Stopniowy wzrost temperatury wzdłuż ślimaka jest koniecznym warunkiem prawidłowej pracy wytłaczarki. Tworzywo wędrując wzdłuż cylindra nagrzewa się stopniowo coraz bardziej, co ułatwia homogenizację i daje równomierny rozkład ciśnienia w cylindrze.

3. Ręce należy zabezpieczyć rękawicami azbestowymi.

L i t e r a t u r a

1. Redfarn C. A., Allcott A.: *Experimental Plastics for Students*. Iliffe London 1949, str. 60.
2. Barg E. I.: *Technologia tworzyw sztucznych* (tłum. z ros.). PWT Warszawa 1957, str. 258 i nast.
3. Sandelowsky S.: *Bearbeitungswerkzeuge für Kunststoffe*. O. Maier Verlag, Ravensburg 1955, str. 53.

119. Formowanie próżniowe folii z polichlorku winylu niezmiękczonego

Opracował J. Malczewski

Surowce

Folia z polichlorku winylu grub.
0,5—0,7 mm (1) 1 m²

Aparatura

Laboratoryjne urządzenie do formowania próżniowego opisane na str. 41
Suszarka z termoregulacją do 250°
Forma (2)

Z folii z polichlorku winylu wycina się krążki o średnicy odpowiadającej średnicy wgłębienia znajdującego się w pierścieniu dociskowym. Przygotowane krążki wkłada się do suszarki o temp. 180° na 3 min. W tym czasie do przygotowanego zestawu do formowania próżniowego podłącza się pompkę próżniową. Nagrzaną folię przenosi się szybko z suszarki i kładzie na naczyniu, przyciska pierścieniem i zakłada ściskacze. Następnie odczekuje się ok. 1 min, zdejmując wąż z dolnego tubusa (redukcja próżni) i po zdjęciu ściskaczy i pierścienia wyjmuje uformowaną folię.

Jeżeli używa się formy (2), to pomiędzy formę a szlifowany brzeg zbiornika należy włożyć uszczelkę gumową (3).

U w a g i

1. Folia z polichlorku winylu do formowania próżniowego jest produkowana w kolorze naturalnym oraz barwiona.

2. Formę najłatwiej wykonać z aluminium. W formie należy przewiercić otworki o średnicy 0,5 mm; odległość pomiędzy otworkami nie powinna przekraczać 2—3 cm. Rozmieszczenie otworków należy tak dobrać, aby znajdowały się na narożach, na linii przejścia ścian bocznych w dno oraz w zagłębieniach występujących w formie.

3. Formowanie bez użycia formy prowadzi do otrzymania miseczek. Przy projektowaniu formy należy wziąć pod uwagę następujące dane: stosunek wysokości do średnicy = 1 : 3

kąt nachylenia ściany bocznej do płaszczyzny podstawy powinien wynosić co najmniej 98°

promień krzywizny przy przejściu ściany w podstawę nie mniejszy niż 2.

Szczegółowsze dane na temat formowania próżniowego folii można znaleźć w poniżej cytowanej literaturze.

Literatura

1. Praca zbiorowa: Co i jak produkować z tworzyw sztucznych. PWT Warszawa 1959, str. 269—276.
2. Dobraczyński A.: Tworzywa, guma, lakiery 4, 48 (1959).
3. Schrader W.: Przeróbka i spawanie tworzyw sztucznych. PWT Warszawa 1958, str. 108—112.

120. Formowanie włókien i folii

Opracował A. Ziabicki

A. Formowanie włókien

Proces wytwarzania włókna z polimeru naturalnego lub syntetycznego obejmuje złożony zespół zjawisk fizycznych i fizykochemicznych. Aby polimer nadawał się do formowania z niego włókien musi odpowiadać trzem zasadniczym wymaganiom: 1) polimer musi być topliwy lub rozpuszczalny, 2) stop lub roztwór polimeru musi posiadać zdolność do ulegania znacznym i szybkim deformacjom podłużnym, występującym przy wyciąganiu włókien, czyli wykazywać tzw. „przędzalność” (ang. spinnability, niem. Spinnbarkeit), 3) otrzymane włókna muszą wykazywać odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i inne własności zapewniające im wartość użytkową.

Warunkom tym odpowiadają wyłącznie polimery o liniowej budowie cząsteczek, o ciężarze cząsteczkowym nie niższym niż 8 000—10 000, posiadające prostą, symetryczną budowę łańcucha oraz możliwie wysoką kohezję molarną. Typowymi polimerami włóknotwórczymi są silnie polarne polimery krystaliczne, jak poliamidy, poliestry itp.

Formowanie włókien obejmuje trzy etapy: 1) przygotowanie płynu przedzalniczego, 2) przedzenie włókien, 3) obróbka mechaniczna i termiczna.

Pierwszy etap ma na celu przeprowadzenie polimeru w stan lepkiej, przedzalnej cieczy, czyli w tzw. płyn przedzalniczy. Najprostszym płynem przedzalniczym jest stop polimeru o odpowiedniej płynności. Warunkiem otrzymania trwałego stopu jest, aby temperatura rozkładu polimeru była znacznie wyższa od temperatury topnienia i płynięcia; tylko z takich polimerów można formować włókna metodą stopową. Dla polimerów, które rozkładają się nie topiąc (np. celuloza, poliakrylonitryl), płynem przedzalniczym musi być roztwór polimeru.

Rozpuszczalnik do przygotowywania roztworów przedzalniczych musi być tak dobrany, aby można było uzyskać roztwory o odpowiedniej lepkości i stężeniu. Własności płynu przedzalniczego (stopu lub roztworu) powinny zapewnić mu dobrą przedzalność z jednej strony oraz łatwość przejścia w stan stałego polimeru z drugiej strony. Bardzo istotną cechą płynu przedzalniczego jest jego jednorodność, która warunkuje otrzymanie równomiernych włókien.

Etap drugi — przedzenie polega na przetłaczaniu płynu przedzalniczego przez płytkę z otworkami, tzw. filierę, wyciąganiu wypływających strumyczków płynu na cienkie włókna przy równoczesnym przekształcaniu płynu przedzalniczego w stały polimer. W wypadku formo-

wania włókien ze stopu mamy do czynienia ze zjawiskami krzepnięcia i stygnięcia, przy przedzeniu z roztworów w grę wchodzi usunięcie rozpuszczalnika przez odparowanie lub wymycie w kąpeli wytrącającej.

Zadaniem trzeciego etapu formowania jest nadanie włóknu potrzebnych własności fizycznych. Obróbka mechaniczna i termiczna zmienia wzajemne ułożenie cząsteczek polimeru we włóknie (teksturę włókna) i poprawia jego własności użytkowe. Najważniejszą operacją jest rozciąganie włókna, które powoduje zorientowanie łańcuchów polimeru wzdłuż osi włókna, a przez to poprawę jego elastyczności, wytrzymałości na zerwanie i in.

Stopień i warunki rozciągania są różne dla włókien formowanych z różnych polimerów. Obróbka termiczna (gotowanie w wodzie, utrzymywanie w atmosferze pary wodnej lub gorącego powietrza) powoduje relaksację wewnętrznych naprężeń we włóknie, zmniejszenie kurczliwości włókna i dalszą poprawę jego własności użytkowych.

W przemyśle stosuje się obecnie trzy metody formowania włókien:

1. Formowanie ze stopionego polimeru (metoda stopowa)
2. Formowanie z roztworu „na mokro” (tzw. metoda koagulacyjna)
3. Formowanie z roztworu „na sucho”.

Metoda stopowa jest najprostszą i najtańszą metodą otrzymywania włókien, którą stosuje się do wszystkich polimerów włóknotwórczych, z których można otrzymać trwale i płynne stopy.

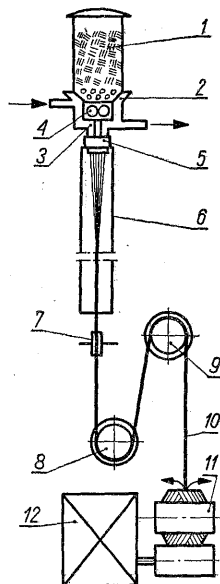
Schemat formowania włókien według tej metody pokazano na rys. II-15. Polimer stapia się w sposób ciągły na ogrzewanym ruszcie, a używany stop o lepkości rzędu 1000 P przetłacza przez filierę za pomocą pompki zębatej do pionowej rury, w której następuje wyciąganie, a równocześnie krzepnięcie i stygnięcie włókna. Ōsrodkiem chłodzącym jest najczęściej powietrze, utrzymywane w stałej temperaturze i wilgotności. Włókienka biegną w dół na drodze kilku metrów i nawijane są na wirujący bęben lub szpulę. Charakterystyczna dla metody stopowej jest znaczna prędkość nawijania włókna (tzw. prędkość odbioru), która może wahać się w granicach od 200 do 3000 m/min; przeważnie wynosi ona ok. 800 m/min. Ilość formowanych równolegle z jednej filierzy włókienek wynosi zazwyczaj 1—30 dla włókna ciągłego¹⁾ i 50—200 dla włókien ciętych²⁾. Filierzy zbudowane są w kształcie płytek z otworkami o średnicy 0,15—0,40 mm.

¹⁾ Włókno ciągłe jest odpowiednikiem naturalnego jedwabiu. Składa się ono ze skręconych ze sobą kilku lub kilkunastu elementarnych włókienek formowanych równolegle z jednej filierzy, przy czym długość każdego włókienka jest równa długości całej przędzy.

²⁾ Włókno cięte jest surowcem włókienniczym przypominającym wełnę lub bawełnę i składa się z elementarnych włókienek pociętych na odcinki długości kilku lub kilkadziesiąt cm.

Rozciąganie włókna stanowi w metodzie stopowej osobną operację, przeprowadzaną na specjalnych maszynach. Włókno przeprowadza się przez bębny lub rolki obracające się z różną prędkością obwodową. Sto-

Rys. II-15. Schemat formowania włókna ze stopionego polimeru: 1 — polimer w postaci krajanki, 2 — ruszt topiący polimer, 3 — płaszcz grzewczy, 4 — pompka zębata dozująca stop polimeru, 5 — filiera, 6 — rura klimatyzacyjna, 7 — tarcza nakładająca preparację nawilżającą, 8 i 9 — bębny wirujące (galety), 10 — włókno, 11 — szpula, 12 — napęd



sunek tych prędkości określa stopień rozciągnięcia włókna. Płukanie włókna gorącą wodą lub obróbka gorącą parą wodną utrwala wymiary włókna i poprawia jego własności.

W tabl. II-13 zestawiono ważniejsze typy włókien formowanych metodą stopową.

Polimery, które w stanie stopionym wykazują wysoką lepkość i długi czas relaksacji, nie mogą być formowane powyżej opisaną metodą, ponieważ nie poddają się znacznym i szybkim deformacjom przy wyciąganiu włókien ze stopu. Dla takich polimerów (wysokocząsteczkowy polietylen, polistyren, polichlorek winylidenu) opracowano modyfikację metody stopowej polegającą na wytłaczaniu plastycznej masy przez filierę o dużych otworach za pomocą wytłaczarki ślimakowej i rozciąganiu gorących włókien przez układ bębnow odbierających. Metodę tą stosuje się wyłącznie do formowania grubszych włókien, najczęściej żyłek.

Metodę formowania włókien z roztworów „na mokro”, zwaną również koagulacyjną, stosuje się do polimerów, których nie można przeprowadzić w stan stałego i płynnego stopu. W metodzie tej płyn przedzalniczy stanowi roztwór polimeru o stężeniu ok. 10—30%, przygotowany osobno, starannie przefiltrowany i odgazowany. Roztwór taki o lepkości rzędu 100—500 P przetłacza się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej

Tablica II-13

Włókna formowane ze stopionego polimeru

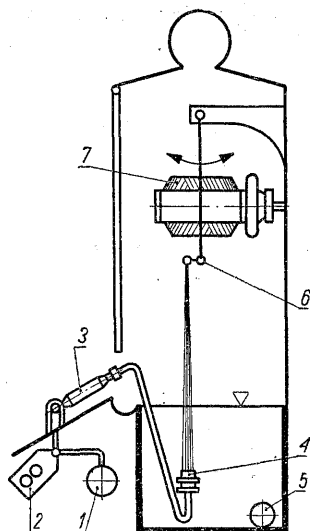
Polimer	Ciężar cząsteczkowy	Surowce do polikondensacji	Temperatura topnienia polimeru °C	Temperatura przedzenia °C	Warunki rozciągania	
					Temperatura °C	Stopień rozciągania
Poliamid	10 000—15 000	kaprolaktam	215	250—275	20—35	3:1—6:1
Poliamid 66	10 000—15 000	kwas adypinowy i sześciometylenodwuamina	264	281—285	20—25	3:1—6:1
Poliamid 11	10 000—15 000	kwas ω -aminoundekanowy	186	220—230	20—25	3:1—6:1
Poliuretan 64	13 000—15 000	dwuizocyjanian sześciometylenowy i butandiol-1,4	184	200—210	20—25	3:1—6:1
Poliester	8 000—12 000	tereftalan metylowy i glikol etylenowy	254	280—290	40—100	3:1—5:1

za pomocą pompki zębatej przez filierę do specjalnie dobranej kąpieli wytrącającej. W skład kąpieli wchodzi ciecz stanowiąca nierozpuszczalnik dla polimeru, a mieszająca się z rozpuszczalnikiem roztworu przędzalniczego. W kąpieli następuje dyfuzja rozpuszczalnika z roztworu do kąpieli oraz nierozpuszczalnika z kąpieli do włókna. W wyniku takiego działania następuje desolwatacja cząsteczek polimeru i wytrącenie go z roztworu. W niektórych przypadkach (np. przy formowaniu włókien wiskozowych (wytrąceniu polimeru w kąpieli towarzyszą reakcje chemiczne. Formujące się w kąpieli włókno ulega pewnemu wyciąganiu i po wyjściu z kąpieli nawija się na szpulę odbierającą (rys. II-16). Formowanie włókien w kąpieli charakteryzuje się niską prędkością odbioru włókna, która waha się w granicach 10—130 m/min, a przeważnie wynosi 30—70 m/min. Prędkość ta ograniczona jest przede wszystkim oporem tarcia włókna w kąpieli, które w przypadku formowania metodą stopową (ośrodek chłodzący — powietrze) nie odgrywało istotnej roli. W czasie przedzenia kąpiel wytrącająca poddawana jest stałemu obiegowi (rzędu kilkuset litrów na kilogram włókna) i regeneracji dla zachowania stałego składu.

Filiery stosowane do formowania włókien tą metodą muszą być wykonane z materiałów odpornych na korodujące działanie roztworu przędzalniczego i kąpieli. Często wykonuje się je ze stopów metali szlachetnych (złoto, platyna). Dzięki stosunkowo niskiej lepkości roztworów

przędzalniczych w porównaniu ze stopami otworki filier posiadają mniejsze niż w poprzedniej metodzie średnice: 0,05—0,15 mm. Ilość otworków filier przy formowaniu włókien ciągłych leży w granicach 20—100. Dla włókien ciętych stosuje się filierę posiadającą 400—12 000 otworków na powierzchni kilkudziesięciu cm².

Rys. II-16. Schemat formowania włókna z roztworu „na mokro”: 1 — doprowadzenie roztworu przędzalniczego, 2 — pompka dozująca, 3 — filtr świecowy, 4 — filiera, 5 — doprowadzenie kąpieli wytrącającej, 6 — wodzik, 7 — nawój na szpulę



Rozciąganie włókien formowanych w kąpeli przeprowadza się najczęściej bezpośrednio po przedzeniu przez przewijanie z bębna odbierającego na szpulę posiadającą odpowiednio większą prędkość obrotową. Rozciąganie ułatwia tu niezupełnie zakończony proces wytrącania i pozostały we włóknie rozpuszczalnik, powodujący rozluźnienie struktury włókna. Dalsza obróbka (płukanie dla usunięcia resztek rozpuszczalnika i składników kąpeli, utrwalanie termiczne, suszenie) odbywa się albo bezpośrednio po rozciągnięciu systemem ciągłym na bieżącym włóknie lub osobno na szpulach czy włóknie ciętym.

W pewnych przypadkach stosuje się obróbkę chemiczną włókna, która ma na celu modyfikację budowy polimeru i poprawę własności. Przykładem może tu być usieciowanie łatwo rozpuszczalnych włókien z polialkoholu winylowego przez traktowanie roztworami formaldehydu, hydrolizę grup octanowych dla poprawy wytrzymałości i odporności chemicznej włókna Fortisan lub częściową hydrolizę grup nitrylowych w poliakrylonitrylu dla zwiększenia powinowactwa włókien do barwników.

W tabl. II-14 podano ważniejsze typy włókien formowanych z roztworów „na mokro”.

Tablica II-14

Włókna formowane z roztworów „na mokro”

Polimer	Rozpuszczalnik	Składniki kąpieli wytrącającej	Tempera- tura ką- pieli, °C	Warunki rozciągania
Celuloza (w posta- ci ksantogenianu)	wodny roztwór NaOH	wodny roztwór siarcza- nów i H_2SO_3 (1 lub 2 kapieli)	40—50	bez rozciągania, lub bezpośrednio po przędzeniu w II kąpieli
Celuloza	amoniakalny roztwór CuO (odczynnik Schweizera)	I kąpiel: woda II kąpiel: wodny roz- twór H_2SO_4	35 25	bez rozciągania
Poliakrylonitryl	dwumetylofor- mamid	90% gliceryny + 10% wody	120	w kąpieli plastyfi- kującej o temp. 165°
Polialkohol winylowy	woda	30-proc. wodny roz- twór $(NH_4)_2SO_4$	40—50	na sucho w temp. 210—220°
Chlorowany poli- chlorek winylu	aceton	woda	25—30	bezpośrednio po przędzeniu, w ką- pieli
Kopolimery chlor- ku winylu z octa- nem winylu lub akrylonitrylem	aceton	woda	30	bezpośrednio po przędzeniu, w ką- pieli

Metoda formowania włókien z roztworu „na sucho” znajduje zastosowanie do tych polimerów, które rozpuszczają się w lotnych rozpuszczalnikach, dając w nich stężone i przędzalne roztwory. Metoda ta jest prostsza i tańsza od poprzedniej, ma jednak znacznie węższy zakres zastosowań.

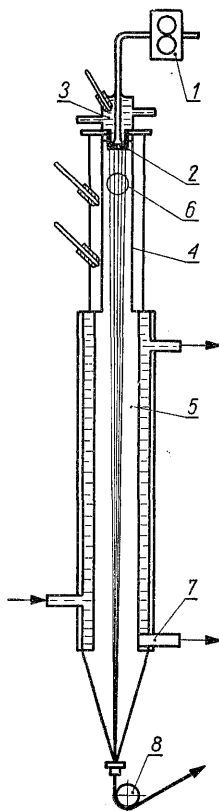
Schemat formowania pokazano na rys. II-17.

Roztwór przędzalniczy o stężeniu 20—45% polimeru i lepkości 300—1000 P, przefiltrowany i odgazowany, przetłacza się pompką zębatą przez filierę do pionowej komory, gdzie wypływające strumyczki roztworu spotykają się ze strumieniem gorącego powietrza. Po przebyciu drogi kilku metrów następuje prawie całkowite odparowanie rozpuszczalnika. Włókno nawija się na bęben lub szpulę umieszczoną u wylotu komory. Powietrze znajdujące się w obiegu, po wyjściu z komory przechodzi przez układ regenerujący, w którym adsorbuje się lub wykrapla pary rozpuszczalnika.

Decydującym zjawiskiem przy formowaniu włókien „na sucho” jest odparowanie rozpuszczalnika z roztworu przędzalniczego. Rozpuszczalnik

stosowany do przygotowywania roztworu przędzalniczego musi mieć możliwie niską temperaturę wrzenia i małe ciepło parowania. Ponieważ usuwanie rozpuszczalnika przez odparowanie następuje wolniej niż przy

Rys. II-17. Schemat formowania włókna z roztworu „na sucho”: 1 — pompka dozująca roztwór przędzalniczy, 2 — filiera, 3 — kąpiel termostyczna, 4 — komora przędzalnicza, 5 — płaszcz grzejny, 6 — doprowadzenie powietrza, 7 — odprowadzenie powietrza nasyconego rozpuszczalnikiem, 8 — element odbierający włókno



wytrącaniu w kąpeli, zachodzi tu pewne niebezpieczeństwo sklejenia włókienek i zalania filierzy roztworem. Dla uniknięcia tych trudności przy formowaniu „na sucho” stosuje się filierzy o szeroko rozstawionych otworach o średnicy 0,15—0,40 mm a maksymalna ilość równolegle formowanych włókienek nie przekracza 50—100. Dlatego też metoda ta ma zastosowanie przeważnie do wytwarzania włókien ciągłych. Prędkość odbioru włókna jest nieco niższa niż w metodzie stopowej i waha się w granicach 200—900 m/min (najczęściej 200—400 m/min).

Rozciąganie włókien formowanych „na sucho” prowadzi się albo bezpośrednio po przedzeniu w sposób ciągły, albo też osobno jak przy włókna formowanych metodą stopową. Do obróbki włókna należy mywanie resztek nie odparowanego rozpuszczalnika, utrwalanie i suszenie.

W tabl. II-15 zestawiono ważniejsze typy włókien formowanych z roztworów „na sucho”.

Tablica II-15

Włókna formowane z roztworów „na sucho”

Polimer	Rozpuszczalnik	Temperatura, °C		Warunki rozciągania
		filiery	komory przędz.	
Octan celulozy	Aceton	56–59	60–95	bezpośrednio po przędzeniu 1,5 : 1 – 3 : 1
Polichlorek winylu	50% acetonu + + 50% CS ₂	70	125	w kąpeli wodnej 97,5° 4 : 1
Chlorowany polichlorek winylu	aceton	75	130	bezpośrednio po przędzeniu 3 : 1 – 4 : 1
Poliakrylonitryl	dwumetyloformamid	130	400	w kąpeli plastyfikującej glicerynowej 165° 6 : 1 – 15 : 1
Polialkohol winylowy	woda	100	100–120	w gorącym powietrzu 215–220°

B. Formowanie folii i filmów

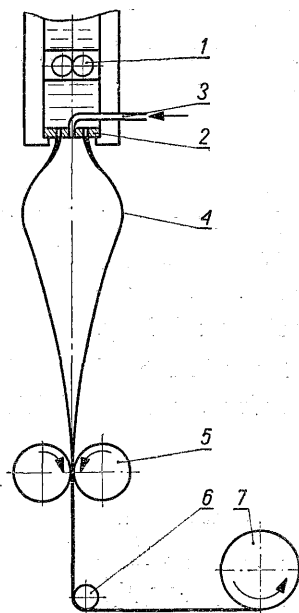
Metody formowania folii i filmów wykazują dużo podobieństwa do opisanych powyżej metod formowania włókien. Zasadnicza różnica polega na kształcie stosowanych filier oraz szybkości z jaką następuje formowanie.

Formowanie folii ze stopionego polimeru przeprowadza się przez wydmuchiwanie (rys. II-18). Stopiony polimer przetłacza się przez pierścieniową filierę otrzymując strumień w kształcie rury, do wnętrza którego wprowadza się pod stałym ciśnieniem gaz obojętny. Tworzy się w ten sposób rodzaj balonu, co powoduje pocienienie folii i zakrzepnięcie polimeru. W dolnej części balon przechodzi między parą walców gumowych i nawija się na bęben w postaci podwójnej wstęgi. Metoda ta jest odpowiednikiem stopowej metody formowania włókien i stosowana jest do tych samych polimerów. Inną metodą formowania ze stopu jest odlewanie ze stopionego polimeru cienkiej warstewki na chłodzony walec, z którego zdejmuje się zastygniętą folię i poddaje rozciąganiu. Wytłaczanie folii połączone z rozciąganiem stosuje się, podobnie jak przy formowaniu włókien do polimerów, które w stanie stopionym posiadają zbyt wysoką lepkość, aby można je było formować przez wydmuchiwanie lub odlewanie. Plastyczną masę stopionego polimeru wytłacza się na urządzeniu ślima-

kowym w kształcie rury i natychmiast rozciąga przez wprowadzenie na płaską, rozszerzającą się płytę. Otrzymaną w ten sposób podwójną wstęgę folii rozcina się i nawija na bęben.

Zasadniczą cechą charakteryzującą folię otrzymaną przez odlewanie lub wytłaczanie ze stopu jest obecność zamrożonych naprężeń wewnętrznych i anizotropii optycznej. Obecność takich naprężeń i dwójłomności optycznej jest niedopuszczalna w odniesieniu do folii filmowej. Dlatego też tę ostatnią formuje się przez odlewanie z roztworów, co zapewnia całkowitą izotropowość produktu.

Rys. II-18. Schemat formowania folii ze stopionego polimeru przez wydmuchiwanie: 1 — pompka dozująca stopiony polimer, 2 — filiera pierścieniowa, 3 — doprowadzenie gazu obojętnego, 4 — balon, 5 — wałki gumowe, 6 — rolka prowadząca, 7 — szpula z nawiniętą folią

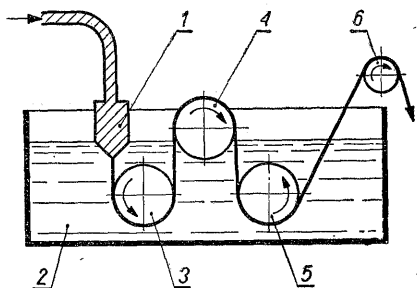


Formowanie folii z roztworów może przebiegać różnymi sposobami. Formowanie przez przedzenie „na mokro” jest dokładnym odpowiednikiem przedzenia włókien w kąpeli wytrącającej.

Roztwór przedzalniczy, przygotowany podobnie jak przy formowaniu włókien, przetłacza się pod ciśnieniem przez filierę o szczeliny szerokości rzędu 0,01 mm i długości 0,5—2,0 m do kąpeli wytrącającej (rys. II-19). Po przejściu określonej drogi w kąpeli uformowana folia prowadzona jest przez układ bębnowy, gdzie następuje również dalsza obróbka obejmująca płukanie, suszenie itp.

Odmianą formowania folii z roztworu „na mokro” jest odlewanie roztworu przedzalniczego na wałek obracający się w kąpeli wytrącającej. Uformowanie folii odbywa się na powierzchni walca, a nie jak w poprzedniej metodzie, w swobodnym przejściu folii przez kąpiel.

Z roztworów polimerów w lotnych rozpuszczalnikach folii formuje się przez odlewanie „na sucho”. Roztwór polimeru, zawierający oprócz lotnego rozpuszczalnika również trudno lotne plastyfikatory, wylewa się

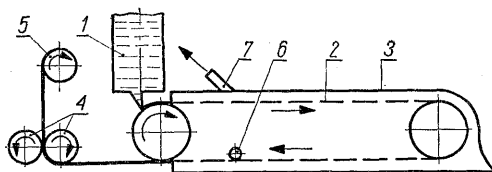


Rys. II-19. Schemat formowania folii z roztworu przez prędkie „na mokro”: 1 — przewód doprowadzający roztwór wraz z filierą, 2 — kąpiel wytrącająca, 3, 4, 5, 6 — bębny wyciągające i prowadzące

przez cienką szczelinę na powierzchnię polerowanego walca lub taśmę pokrytą specjalnym podłożem lustrzanym (rys. II-20). Walec lub taśma porusza się w komorze, gdzie następuje odparowanie rozpuszczalnika i uformowanie folii. Metodę tę stosuje się obecnie do formowania folii filmowej z octanu celulozy.

Metodą, która nie ma odpowiednika w produkcji włókien, jest formowanie folii przez walcowanie. Metodę tę stosuje się do polimerów, których

Rys. II-20. Schemat formowania folii z roztworu przez odlewanie „na sucho”: 1 — roztwór odlewniczy, 2 — taśma miedziana z powierzchnią



nie można łatwo przeprowadzić w płynny stop lub roztwór, a które wykazują pewną plastyczność w temperaturach podwyższonych. Polimer lub mieszanek polimerów, z dodatkiem zmiękczaczy, (których zawartość często dochodzi do 60% wag. mieszanki) barwników, pigmentów, antyutleniaczy itp., przeprowadza się przez układ ogrzewanych i chłodzonych walców, aż do uzyskania jednorodnej folii o założonej grubości. Metodę tę stosuje się do formowania grubszych folii z polichlorku winylu, kauczuku itp.

W tabl. II-16 zestawiono ważniejsze typy folii z polimerów naturalnych i syntetycznych.

Tablica II-16

Metody formowania folii z różnych polimerów

Polimer	Metoda formowania folii
Poliamidy, poliestry	1) Wydmuchiwanie ze stopu, 2) Odlewanie ze stopu
Polietylen	1) Wytlaczanie, 2) Wydmuchiwanie ze stopu, 3) Odlewanie ze stopu
Polistyren	1) Wytlaczanie, 2) Odlewanie „na sucho” z roztworów w chlorowanych węglowodorach
Kauczuk	Walcowanie
Poliizobutylen	Walcowanie (w mieszkach z innymi polimerami)
Polichlorek winylu	Walcowanie (w stanie silnie splastyfikowanym)
Chlorowany polichlorek winylu	Odlewanie „na sucho” z roztworów w acetonie lub w chlorku metylenu
Celuloza	1) Przędzenie lub odlewanie „na mokro” z roztworów wiskozy do kwaśnej kąpieli, 2) Odlewanie „na mokro” z roztworu w odczynniku Schweizera do 5% NaOH aq
Azotan celulozy	Odlewanie „na sucho” z roztworów w mieszaninie alkoholu i eteru
Octan celulozy	
(54–55% CH_3COOH)	Odlewanie „na sucho” z roztworów w mieszaninie acetonu i alkoholu
Trójoctan celulozy	Odlewanie „na sucho” z roztworów w mieszaninie chlorku metylenu i alkoholu alifatycznego
(60–62,5% $\text{CH}_3(\text{OOH})$)	

Literatura

1. Boryniec A.: Technologia włókien sztucznych, PWT. Warszawa 1956.
2. Hill R.: Fibres from synthetic polymers, Elsevier Publishing. Co. Amsterdam—Houston—New York—London 1953.
3. Klare H.: Technologie u. Chemie der Synthetischen Fasern aus Polyamiden, Verlag Technik. Berlin 1954.
4. Pummerer R.: Chemische Textilfasern, Filme und Folien. F. Enke Verlag. Stuttgart 1953.
5. Rogowin Z. A.: Chimiya i tiehnologija iskustwiennych wołokon, Gizliegprom. Moskwa 1957.
6. Stoy A., Novotny A.: Nova syntheticka vlakna, SNTL. Praha 1953.

121. Przędzenie włókna poliakrylonitrylowego do kąpieli glicerynowej

Opracował A. Ziabicki

Odczynniki

Poliakrylonitryl o lepkości względnej (I) 1,45—1,55	37,5 g
Dwumetyloformamid	212,5 g
Gliceryna	7,5 kg
Azot z butli	

Aparatura

Słoik z korkiem szlif. 500 ml
Laboratoryjna aparatura do przędzenia włókien (2) (zestaw do przędzenia „na mokro”)
Szczypce do tygli

A. Przygotowanie roztworu przedziałniczego

Do słoika poj. 500 ml z korkiem szlif. (3) wlewa się 212,5 g czystego, świeżo przedystylowanego dwumetyloformamidu i dosypuje, mieszając, 37,5 g suchego poliakrylonitrylu o lepkości względnej 1,45—1,55. Zawartość słoika wstrząsa się do uzyskania możliwie jednorodnej masy, po czym ogrzewa się w suszarce do temp. 80°. Przy wstawianiu słoika do suszarki korek powinien być niedomknięty; po dogrzaniu zawartości słoika do temperatury suszarki korek zamyka się szczelnie. Zawartość słoika wstrząsa się od czasu do czasu i ogrzewa do temp. 80°, aż do uzyskania jednorodnego, klarownego roztworu o barwie i konsystencji jasnego miodu.

Lepkość tak przygotowanego roztworu powinna wynosić 100—200 P w temp. 80° (4).

B. Przedzenie

Roztwór przedziałniczy ogrzany do temp. 60—80° ładuje się do kociołka aparatury do przedzenia i ogrzewa go pod ciśnieniem atmosferycznym do temp. 100° w ciągu 1 godz (otwarty zawór na pokrywie). Kociołek połączony jest z przedłużaczem zaopatrzonym w filierę wiskozową, kapelusikową o ilości otworów 10—20. Filierę w oprawie zabezpiecza się 2 warstwami płótna filtracyjnego. W czasie ogrzewania kociołka wannę na kąpiel wytrącającą napelnia się do poziomu 50 mm od górnej krawędzi mieszaniną 90 cz. wag. gliceryny (w przeliczeniu na 100-proc. glicerynę) oraz 10 cz. wag. wody. Kąpiel podgrzewa się w wannie (5) do temp. 120°. Po uzyskaniu w kąpeli temp. 120° i zakończeniu 1-godzinnego odpowietrzania roztworu w kociołku, kociołek wraz z przedłużaczem i filierą opuszcza się tak, aby filiera znajdowała się 50 mm ponad poziomem kąpeli wytrącającej. Pokrywę kociołka łączy się węzłem gumowym z butlą azotu zaopatrzoną w reduktor i wprowadza do kociołka azot pod ciśnieniem 1—2 at n. Gdy z filiiery zacznie wypływać roztwór, kociołek wraz z przedłużaczem opuszcza się aż do zanurzenia filiiery w kąpeli (6). Wytrącony w pobliżu filiiery polimer (tzw. „niedoprzęd”) chwyta się szczypcami, przeprowadza pod ramką zbierającą i zakłada na bęben odbierający, regulując jego obroty odpowiednio do pożądanej grubości włókna i ilości wytłaczanego roztworu. Ilość roztworu wytłaczaną przez filierę reguluje się ciśnieniem w kociołku.

Na bęben nawija się żółtawe włókno poliakrylonitrylowe, które po dodatkowym 6—12-krotnym rozciągnięciu w gorącej glicerynie (160—170°) staje się elastyczne i zwiększa swą wytrzymałość na zerwanie. Włókno nie topi się, lecz mięknie i rozkłada w temp. ok. 200°. Nie rozpuszcza się

w większości rozpuszczalników organicznych i wykazuje znaczną odporność na rozcieńczone kwasy i zasady.

U w a g i

1. Lepkość względną oznacza się w temp. 25° dla roztworów poliakrylonitrylu o stężeniu 2 g/l w dwumetyloformamidzie. Dla scharakteryzowania polimeru celowo nie podano ciężaru cząsteczkowego, ponieważ znaczna ilość różnych sposobów jego obliczania z pomiarów lepkości nie pozwala na jednoznaczne ujęcie.

2. Patrz Urządzenia do przedzenia włókien ze stopów.

3. Dwumetyloformamid jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem dla większości polimerów. Stosowanie przy pracy z nim korków lub połączeń gumowych lub igielitowych jest niedopuszczalne.

4. Lepkość roztworu przedzalniczego oznacza się w temp. 80° w reowiskozyetrze Hoepplera lub metodą spadającej kulki w przyrządzie stosowanym dla stopionych poliamidów¹.

5. Z uwagi na niebezpieczeństwo poparzenia gorącą gliceryną prace należy prowadzić w rękawicach ochronnych.

6. Zanurzenie filiiery przed wypłynięciem ze wszystkich otworów strumienia roztworu przedzalniczego powoduje wytrącenie polimeru wewnątrz przedłużacza i konieczność wymiany filiiery.

Metody przedzenia włókien z poliakrylonitrylu. Poliakrylonitryl jest polimerem nietopliwym i nierozpuszczalnym w prostych rozpuszczalnikach organicznych. Przedzenie włókien z poliakrylonitrylu prowadzi się wyłącznie z roztworów zarówno metodą „na mokro”, jak i „na sucho”. Rozpuszczalnikiem, który znalazł najszerze zastosowanie jest dwumetyloformamid², jakkolwiek opatentowano wiele innych substancji jako rozpuszczalniki do przygotowywania roztworów przedzalnich. Można tu wspomnieć stężone wodne roztwory soli nieorganicznych typu LiBr, ZnCl₂ i KCNS^{3,4}, cykliczny węglan etylenowy, nitrometan i wiele innych. W metodzie przedzenia „na mokro” jako kąpiel wytrącającą stosuje się najczęściej glicerynę^{3,4,6}, a obecnie również wodne roztwory dwumetyloformamidu (30—50-proc.). Literatura patentowa zastrzega stosowanie kąpeli z różnych alkoholi wielowodorotlenowych, węglowodorów, roztworów soli i in.

Przedzenie włókien poliakrylonitrylowych „na sucho” prowadzi się najczęściej również z roztworów w dwumetyloformamidzie do komory ogrzanej do temp. 400° i wyższej^{7,8}.

Literatura

1. Pakszwer A. B., Konkin A. A., Kukin G. N.: Sprawocznik po analitczeskomu kontrolu w proizwodstwie iskusstwiennych i sintieticheskich wołokon, Gizlegprom. Moskwa 1957, str. 301.

2. Rein H.: Angew. Chemie, 61 209 (1949).
3. Pat. Amer. 2 426 719.
4. Pat. Bryt. 583 939.
5. Pat. Amer. 2 515 206.
6. Pat. Amer. 2 555 300.
7. Sherman I. V.: Text. World, 97 (3) 101,215 (1947).
8. Pat. Amer. 2 404 714.

122. Przedzenie włókna poliamidowego ze stopionego polimeru

Opracował A. Ziabicki

Odczynniki

Poliamid 6
w postaci krajanki (1) 150 g
Azot lub dwutlenek węgla z butli

Aparatura

Laboratoryjna aparatura do przedzenia
włókien (2) (Zestaw do przedzenia
ze stopu)

150 g krajanki poliamidowej (1) suszy się w temp. 80° w ciągu 8 godz pod ciśnieniem 3—6 mm Hg. Wysuszony polimer ładuje się do kociołka aparatury do przedzenia, zakręca szczelnie pokrywę i zaślepia gniazdo w dnie kociołka, po czym przepuszcza się nad polimerem strumień suchego i pozbawionego tlenu azotu lub dwutlenku węgla. Kociołek ogrzewa się do temp. 275°. Po uzyskaniu tej temperatury wewnątrz kociołka przerywa się przepuszczanie azotu i końcówkę na pokrywie łączy się z płuczką wodną (zamknięcie hydrauliczne) utrzymując w kociołku temp. 275° w ciągu 1 godz w celu odpowietrzenia stopu. Po tym czasie wymienia się ślepy wkręt w dnie kociołka na wkręt z filierą 1-otworową o średnicy otworu 1 mm, odcina połączenie z płuczką i wprowadza do kociołka azot pod ciśnieniem 1—2 at n. Poniżej kociołka w odległości 2—3 m umieszcza się odbieralnicę i spadające włókienko nawija się na nią regulując prędkość odbioru i ilość podawanej masy (ciśnienie w kociołku) odpowiednio do potrzebnej grubości włókna. Grube włókna i żyłki można otrzymać przez odbieranie spadającego włókna bezpośrednio na ziemię bez nawijania na bęben odbieralnicy (tzw. „przedzenie grawitacyjne”).

Otrzymuje się bezbarwne, błyszczące, elastyczne włókno, które daje się rozciągać na zimno 3—5 razy. Włókno topi się w temp. ok. 215°, rozpuszcza się w stęż. kwasie siarkowym, mrówkowym i lod. octowym oraz w fenolach i krezolach. W temperaturze wyższej niż 120° włókno rozpuszcza się również w bezw. glikolu i bezw. glicerynie.

U w a g i

1. Krajanka poliamidowa jest handlowym produktem wytwarzanym przez Gorzowskie Zakłady Włókien Sztucznych w Gorzowie Wielkopols-

kim. Lepkość względna w temp. 25° roztworu polimeru o stężeniu 10 g/l w 95,6-proc. kwasie siarkowym jako rozpuszczalniku wynosi 2,3—2,4.

2. Patrz: Urządzenia do przedzenia włókien ze stopów i roztworów.

Metody przedzenia włókien poliamidowych. Włókna poliamidowe formuje się wyłącznie metodą stopową. W początkach rozwoju produkcji tych włókien stosowano tzw. metodę taśmową (1). Polegała ona na wprowadzaniu wąskiej taśmy lub profilowanego pręta polimeru do głowicy ogrzanej powyżej temperatury topnienia polimeru, gdzie następowało stapianie polimeru. Stop pod wpływem ciśnienia wytwarzanego przez podawaną stale taśmę przeciskany był filtr i filierę, gdzie formowały się włókienka krzepnące i stygnące w ośrodku powietrznym. Obecnie metodę tę zastąpiono metodą rusztową opracowaną przez Gravesa (2). Polimer w postaci krajanki stapiany jest na ruszcie ogrzewanym do temp. 290—300°, skąd spływa do ogrzewanego bloku zaopatrzonego w pompki zębate, które dokładnie dozują stopiony polimer na filierę. Ostatnio wchodzi do zastosowania metoda przedzenia bezpośredniego. Eliminuje ona wszystkie operacje zmierzające do otrzymania polimeru w postaci suchej krajanki, jest więc bez porównania prostsza i tańsza. Polimer w postaci stopionej otrzymuje się przez ciągłą polikondensację kaprolaktamu, skierowuje do kolektora i bezpośrednio rozprowadza za pomocą pompek zębatych na filierę³.

Obszerne informacje na temat otrzymywania poliamidów i formowania włókien podają w swoich monografiach Klare⁴ oraz Hopff, Müller i Wenger⁵.

Literatura

1. Klare H.: *Faserforsch. u. Textilt.* 2, 131 (1951).
2. Graves H.: *Pat. Amer.* 2 253 176.
3. Ringel H.: Referat wygłoszony na II Międzynarodowej Konferencji Przemysłu Włókien Sztucznych, Łódź 1958.
4. Klare H.: *Technologie u. Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden*, Verlag-Technik, Berlin 1954.
5. Hopff H., Müller A., Wenger F.: *Die Polyamide*, Springer Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.

123. Formowanie folii z roztworu trójoctanu celulozy przez odlewanie

Opracował A. Ziabicki

Odczynniki

Trójoctan celulozy (I)

20 g

Aparatura

Słoik z korkiem szlifowanym 500 ml

Dwuchlorometan cz.,	250 g	Szyba szklana 20 × 20 cm
Alkohol butylowy cz.,	28 g	Suszarka elektryczna z termoregulacją
Fosforan fenylu	5 g	
Ftalan butylu	1 g	

A. Przygotowanie roztworu odlewniczego

Do słoika poj. 500 ml wsypuje się 20 g trójoctanu celulozy i zalewa 23 g alkoholu butylowego mieszając bagietką tak, aby cały polimer został zwilżony alkoholem (2). Następnie do słoika wlewa się powoli, wstrząsając, mieszaninę 250 g dwuchlorometanu (chlorku metylenu), 5 g fosforanu fenylu i 1 g ftalanu butylu. Słoik zamyka się szczelnie korkiem szlif., intensywnie wytrząsa, po czym pozostawia w temperaturze pokojowej, wytrząsając od czasu do czasu aż do całkowitego rozpuszczenia (4—6 godz). Roztwór nadaje się do wylewania, gdy nie zawiera nierozpuszczonych, żelowych części, jest zupełnie klarowny i jednorodny.

B. Odlewanie folii

Szybę szklaną dokładnie odtłuszcza się roztworem sody lub ługu, płucze wodą i suszy. Roztwór trójoctanu celulozy wylewa się na szybę, rozlewając go równomiernie na całej powierzchni przez pochylanie szyby. Szybę z wylanym roztworem umieszcza się w suszarce ogrzewanej do temp. 60° i suszy się tak długo, aż brzegi folii zaczną odstawać od szyby (ok. 2 godz.).

Otrzymuje się bezbarwną, przezroczystą i niepalną folię o grubości 10—40 u (3).

U w a g i

1. Trójoctan celulozy o stopniu polimeryzacji 300—400 i zawartości odszczepialnego kwasu octowego wynoszącej 60,0—62,5%.

2. Zwilżenie polimeru alkoholem butylowym zmniejsza efekt zlepiania się polimeru po dodaniu dwuchlorometanu, który utrudnia dalsze równomierne rozpuszczenie.

3. Cieńsze folie można uzyskać z bardziej rozcieńczonych roztworów trójoctanu celulozy. Folie grubsze formuje się z roztworów o wyższym stężeniu, konieczne jest jednak odlewanie w komorach zawierających pary rozpuszczalnika (dwuchlorometanu), który nie dopuszcza do zbyt szybkiego wysychania folii.

Metody otrzymywania. Najbardziej rozpowszechnioną metodą formowania folii z trójoctanu celulozy jest odlewanie „na sucho” z roztworów w mieszaninie ok. 90% dwuchlorometanu i ok. 10% alkoholu C₁ — C₄. Metoda ta w różnych odmianach zastrzeżona jest patentami^{1,2}. Opatentowane są również metody odlewania folii z roztworów trójoctanu celu-

łoży w dwuchlorometanie do kąpieli alkoholowych w niskich temperaturach³ oraz formowanie folii bezpośrednio z mieszaniny reakcyjnej (trój-octan celulozy w 95-proc. wodnych roztworów kwasu octowego⁴).

Literatura

1. Pat. franc. 889 290.
2. Pat. niem. 741 551.
3. Pat. szwajc. 175 036.
4. Pat. bryt. 461 592; 461 593.

124. Zgrzewanie folii prądem wielkiej częstotliwości

Opracował J. Lindeman

Surowce

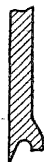
Folia ze zmiękzonego polichloru winylu grub. 0,2—0,5 mm

Aparatura

Zgrzewarka do folii mocy ok. 100 W (1)

Zgrzewarka wielkiej częstotliwości o mocy 100 W pozwala na wykonanie spawu folii o grubości 0,2—0,8 mm na długości ok. 100 mm. Szew o szerokości ok. 1,5 mm może być prosty lub dowolnego kształtu zależnie od rodzaju użytej elektrody (2). Zgrzewanie łączy się niekiedy z równoczesnym obcinaniem folii stosując specjalne elektrody o przekroju pokazanym na rys. II-21 (3).

Przed włączeniem aparatu do sieci przykręca się elektrodę do ruchomego ramienia zgrzewarki, sprawdza, czy skrzynka aparatu została uziemiona (4), a na płycie dolnej elektrody umieszcza cienką podkładkę ceratową lub gumową. Po upływie ok. 3 min od chwili włączenia aparatu (czas potrzebny na rozgrzanie katody lampy) między elektrodami zgrzewarki zaciska się złożony na pół skrawek folii i włącza nożnym przyciskiem prąd anodowy generatora obserwując równocześnie wychylenie miliamperomierza zgrzewarki. Jeśli prąd wykazywany przez przyrząd jest mniejszy od 120—140 mA, należy dostroić obwód elektrod do częstotliwości generatora. W tym celu do gniazdek umieszczonych na ruchomej elektrodzie wstawia się zamiast spinającego je na krótko drutu jedną z trzech załączonych do zgrzewarki ceweczek i ponawia próbę spawania. Po ustaleniu, która z cewek daje maksymalne wychylenia przyrządu, można przystąpić do właściwej pracy. Maksymalny dopuszczalny chwilowy prąd anodowy dla lampy typu OT100 (trioda) wynosi 190 mA, dla lampy OS 70/1750 (pentoda) — 170 mA. Przycisku włączającego prąd anodowy nie wolno naciskać na czas dłuższy niż 5 sek,



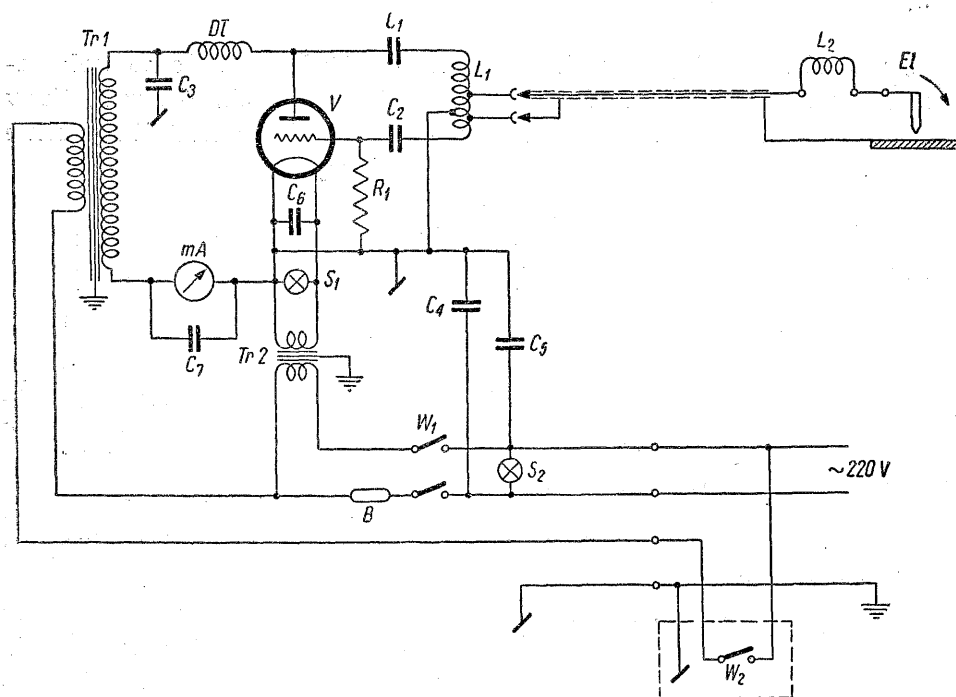
Rys. II-21.
Przekrój elektrody odcinającej

gdyż w przeciwnym razie lampa generatora może ulec zniszczeniu. Jeśli czas włączenia rzędu 2—3 sek i docisk trwający jeszcze 2—3 sek, przy włączonym generatorze, nie wystarczają na wykonanie dostatecznie wytrzymałego spawu, należy zastosować krótszą elektrodę i ewentualnie skorygować dostrojenie.

U w a g i

1. Schemat układu elektrycznego zgrzewarki 100 W podano na rys. II-22. Generator samowzbudny z elektronówką typu OT100 (Tungsram) wytwarza drgania o częstotliwości ok. 60 MHz. Prądy wielkiej częstotliwości doprowadzone są kablem koncentrycznym do płytki podstawy i ruchomej elektrody, tworzących okładziny kondensatora, pomiędzy które wsuwa się przy spawaniu zgrzewaną folię.

2. Zgrzewanie prądami wielkiej częstotliwości jest jedną z najlepszych, znanych dotychczas metod łączenia folii z tych tworzyw termoplastycznych, które mają dostatecznie duży współczynnik stratności dielektrycznej (polichlorek winylu, polichlorek winylidenu, poliakrylany, poliamidy,



Rys. II-22. Schemat zgrzewarki wielkiej częstotliwości: V — lampa elektronowa OT100, Tr 1 — transformator 220/1500 V 600 W, Tr 2 — transformator 220/10 V 40 W, Dł — dławik anodowy, mA — miliamperomierz 500 mA, L₁ — cewka obwodu anodowego, L₂ — cewka dostrajająca elektrody, El — elektrody, R₁ — opór siatkowy 4 kΩ 12 W, C₁, C₂ — 50 pF 3 kV ceramiczny, C₃ — 1500 pF 3 kV mikowy, C₄, C₅ — 10 t pF 500 V mikowy, C₆, C₇ — 5 t pF 500 V, B — bezpiecznik 3 A, S₁ — żaróweczka kontrolna 12 V 0,3 A, S₂ — neonówka 220 V

poliuretany). Materiał umieszczony w polu elektromagnetycznym między zimnymi elektrodami nagrzewa się „od wewnątrz”, nadtopia i przy docisku łączy się w sposób trwały. Można zgrzewać również folie z materiałów niepolarnych (polietylen), elektrody otula się wtedy folią z materiału o dużej stratności, a równocześnie dostatecznie odpornego termicznie (np. politetrafluoroetylen).

3. Jako podkładkę izolacyjną stosuje się wtedy papier bakelizowany grub. 0,3—0,5 mm.

4. Lampa generatora zasilana jest prądem zmiennym 50 Hz o napięciu około 1000 V. Ze względu na bezpieczeństwo obsługi aparat należy bezwarunkowo starannie uziemić. W tym celu zacisk na skrzynce aparatu łączy się drutem z plecionki miedzianej o przekroju 1—1,5 mm z najbliższym przewodem wodociągowym lub specjalnie przygotowanym i sprawdzonym uziemieniem.

Inne metody. Cienkie folie termoplastyczne można spawać przy użyciu specjalnej kolby elektrycznej, zakończonej rolką. Ctrzymane spawy nie są jednak tak wytrzymałe mechanicznie jak wykonane opisaną powyżej metodą.

Literatura

1. *Haim G., Zade H. P.*: Welding of Plastics. Crosby Leckwood London 1947, str. 97 i nast.
2. *Franta I., Grundel F.*: Polichlorek winylu (tłum. z czeskiego). PWT Warszawa 1955, str. 264 i nast.
3. Instrukcja obsługi zgrzewarki typu ZDK 01-C. Zakłady Wytwórcze Urządzeń Elektronowych w Warszawie 1957 r.

125. Spawanie twardego polichlorku winylu (winiduru)

Opracował J. Morawiec

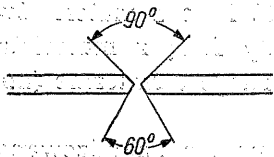
Surowce		Aparatura
Płyta winidurowa grub.	4 mm	Palnik elektryczny do spawania winiduru
	500 × 1000 mm	Kompresor do 2 at n
Pręt spawalniczy ϕ 2 mm	7 mb	Autotransformator
Pręt spawalniczy ϕ 3 mm	15 mb	Piłka płatnica
		Pilnik

A. Przygotowanie płyt do spawania

Z płyty winidurowej za pomocą piłki płatnicy (1) wycina się następujące elementy:

- 1 płyta kwadratowa 500 × 500 mm
- 4 płyty prostokątne 500 × 1000 mm

Następnie krótsze boki płyt prostokątnych fazuje się pilnikiem (2) od strony wewnętrznej pod kątem 45° , zaś od strony zewnętrznej pod kątem 30° (rys. II-23), jeden z boków dłuższych jedynie od strony zewnętrznej również pod kątem 30° . Pod takim samym kątem należy także sfazować z jednej strony wszystkie boki płyty kwadratowej.



Rys. II-23

B. Przebieg spawania

W tym samym czasie nagrzewa się palnik elektryczny tak, aby temperatura powietrza u wylotu palnika wahała się w granicach $250\text{--}300^\circ$, przy czym najpewniej kontroluje się ją przy pomocy termopary (3). Po osiągnięciu temp. ok. 280° ogrzewa się początek pręta spawalniczego o $\varnothing 2\text{ mm}$ oraz początek spoiny od strony zewnętrznej pomiędzy bokiem a dnem (4). Po osiągnięciu przez pręt spawalniczy oraz powierzchnię spoiny konsystencji ciastowatej (5) dociska się pręt do spoiny zachowując 15 mm występ pręta. Przesuwając się wzdłuż spoiny i wykonując równocześnie ustnikami palnika ruchy wahadłowe w kierunku jej płaszczyzny nakłada się pręt dociskając go lekko przez całą spoinę. Pręt odcina się nieco poza spoiną. Dopiero co położoną spoinę ochładza się strumieniem zimnego powietrza i za pomocą skrobaka usuwa ewentualne miejsca przegrzane. Następnie postępując w taki sam sposób nakłada się na to samo miejsce dwa dalsze spawy stosując jednak tym razem pręt o $\varnothing 3\text{ mm}$. Po ich nałożeniu i schłodzeniu obcina się wystające końce prętów przy samych płytach gorącym nożem. Z kolei należy przyspawać bok przeciwny. Aby w czasie spawania tego boku nie nastąpiło jego zwichrowanie, po ułożeniu pierwszego spawu na boki te nakłada się rurkę winidurową, która ma dwa nacięcia 4-milimetrowe w odległości 500 mm. W ten sposób usztywnia się boki w czasie spawania. Po przyspawaniu wszystkich boków do dna, należy w ten sam sposób zespawać od strony zewnętrznej boki między sobą. W celu wzmocnienia spawów nakłada się od wewnątrz na każdą spoinę spaw pojedynczy używając do tego celu pręta o $\varnothing 2\text{ mm}$ i postępując w powyżej opisany sposób.

U w a g i

1. Można również stosować pilkę do metali lub pilkę stolarską.
2. Stosuje się także skrobaki lub żłobiki.
3. Stosowanie zwykłych termometrów rtęciowych daje błędne wyniki wskazujące zawsze temperaturę o kilkanaście, a niekiedy nawet o kilkadziesiąt stopni niższą od temperatury rzeczywistej. Istnieje jeszcze pewien szybki, ale bardzo prymitywny sposób kontroli temperatury, a mianowicie

nowicie: papieros przystawiony bezpośrednio do ustnika palnika w kierunku jego osi przy temp. 250—300° zaczyna po upływie 6—7 sek dymić.

4. Przy spawaniu boków do dna konieczna jest pomoc drugiej osoby.

5. Jeżeli w strefie ogrzewanej pojawiają się pęcherzyki lub małe zagłębienia, a barwa tworzywa ciemnieje, nastąpiło przegrzanie. Wtedy zdrapuje się miejsca przegrzane i czyści, po czym można spoinę nakładać ponownie.

Inne metody. Dalsze szczegóły wyżej opisanej metody oraz inne metody spawania winiduru podają Schrader¹, Zakrzewski i Zieliński², Franta i Grundel³ oraz Haim i Zade⁴.

Literatura

1. Schrader W.: Przeróbka i spawanie tworzyw sztucznych, PWT. Warszawa 1958.
2. Zakrzewski L., Zieliński W.: Winidur, PWT. Warszawa 1956.
3. Franta J., Grundel F.: Polichlorek winylu, PWT. Warszawa 1955.
4. Haim G., Zade H. P.: Welding of Plastics, Crosby Lockwood and Son Ltd. London 1947.

126. Wyklejanie folią z twardego polichlorku winylu

Opracował J. Morawiec

Surowce

Zbiornik metalowy ϕ 500 mm, h 800 mm	
Folia z PCW, grub. 0,8 mm	2 m ²
Klej do winiduru PCD-15	2,5 kg
Klej do winiduru PCA-20	1,0 kg
Dwuchloroetan	0,5 l

Aparatura

Szczotka stalowa
Pędzel okrągły
Nożyce
Pilnik
Kreda do pisania
Palnik gazowy (duży)
Termometr do 150°
Induktor 20—30 kV
Omomierz
Cyklina

A. Przygotowanie zbiornika do wyklejania

1. Czyszczenie powierzchni zbiornika

Wewnętrzną stronę zbiornika przeznaczoną do wyklejania czyści się szczotką stalową aż do uzyskania czystej powierzchni metalu, tak aby uzyskać równocześnie powierzchnię możliwie szorstką (1). Z oczyszczonej powierzchni usuwa się starannie pył szczotką o miękkim włosiu (2), a następnie czyści powierzchnię ściereczką zwilżoną rozpuszczalnikiem, np. dwuchloroetanem.

2. Powlekanie klejem powierzchni zbiornika

Świeżo oczyszczone (3) powierzchnie zbiornika powleka się pierwszą warstwą kleju PCD-15 pędzlem okrągłym o $\varnothing$ ok. 5 cm i długości włosia ok. 4 cm. Powłokę klejową należy nakładać starannie, tak aby była ciągła, bez pęcherzy (4) i aby posiadała jednakową grubość na całej powierzchni. Warstwa ta powinna schnąć przez 1—2 godz (5). Po upływie tego czasu przystępuje się do nanoszenia drugiej warstwy kleju i do jej suszenia, które trwa ok. 1 godz, a następnie do powlekania trzeciego. Zależnie od temperatury, w jakiej przeprowadza się nakładanie kleju, suszenie trzeciej powłoki klejowej powinno trwać od 15—24 godz.

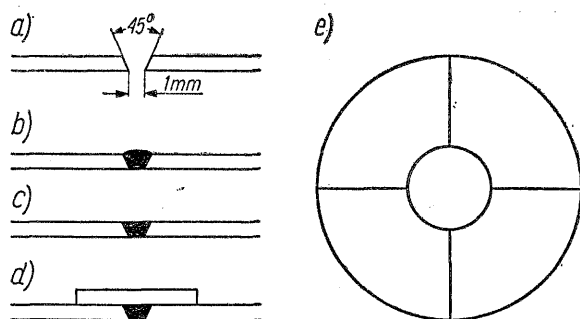
3. Przygotowanie folii

Równocześnie z folii z twardego PCW wycina się następujące elementy: 2 okrągłe o średnicy 600 mm i 150 mm i 4 prostokątne o wymiarach 750×392 mm. Następnie większe koło rozcina się na cztery równe części i krawędzie boczne wszystkich przyciętych arkuszy fazuje pod kątem $22-23^\circ$. W ten sposób przygotowane arkusze czyści się starannie z wszelkich zanieczyszczeń mechanicznych, a następnie przeciera ściereczką bawełnianą zwilżoną dwuchloroetanem. Oczyszczoną w ten sposób powierzchnię powleka się jednorazowo cienką warstwą kleju PCA-20 (6). Powleczoną folię suszy się na wolnym powietrzu do 24 godz. Proces ten musi być zsynchronizowany z wysychaniem trzeciej warstwy klejowej zbiornika.

B. Wykładanie zbiornika

Dno zbiornika oraz ścianę boczną dzieli się kredą od strony zewnętrznej na pola odpowiadające rozmiarom przyciętych arkuszy folii. Następnie część dna zbiornika ogrzewa się od strony zewnętrznej płomieniem palnika gazowego (7) do temp. ok. 130° . Nagrzewanie trwa do chwili zmiany zabarwienia powłoki na kolor mlecznoszary. Pojawienie się zabarwienia brązowego jest oznaką, że powłoka klejowa zaczyna rozkładać się (8). Na zabarwioną na kolor mlecznoszary warstwę kleju nakłada się folię tak, aby wykleić równocześnie ścianę boczną na wysokość 50 mm dociskając ją do nagrzanej części zbiornika tamponem z tkaniny lub filcu. W ten sam sposób wykłada się pozostałą część dna oraz ścianę boczną (9) łącząc poszczególne arkusze do czoła (rys. II-24a). Łączenie to polega na zachowaniu 1-milimetrowego odstępu pomiędzy dwoma sąsiednimi arkuszami (rys. II-24a) oraz zespawaniu gorącym powietrzem za pomocą pręta spawalniczego o $\varnothing$ 2 mm (rys. II-24b), obrobieniu wy-

stającej części pręta (rys. II-24c) za pomocą cykliny i zbadaniu na szczelność. Po zakończeniu badania na szczelność na poszczególne złącza daje się



Rys. II-24

dodatkową spoinę z paską folii winidurowej szerokości 10—15 mm (rys. II-24d), a na środek dna przygotowane koło o $\varnothing$ 150 mm (rys. II-24e). W ten sposób wyłożony zbiornik bada się ponownie na szczelność.

C. Kontrola szczelności

Szczelność wykładziny sprawdza się induktorem o napięciu 20—30 kV. W tym celu jeden z biegunów induktora przyłącza się do metalowej części zbiornika, drugi, zaopatrzony w miedzianą elektrodę osadzoną na ręczce izolacyjnej, przesuwa się stopniowo po całej powierzchni wykładziny. W przypadku istnienia jakiegokolwiek nieszczelności następuje iskrowe przebicie.

Do sprawdzenia ogólnej szczelności wykładziny wystarcza omomierz. Zbiornik napelnia się wodą, do której wsypuje się trochę soli. Jeden biegun omomierza zanurza się do wody, drugi przyłącza do części metalowej zbiornika. W razie występowania jakiegokolwiek nieszczelności oporność spada do rzędu tysięcy, a nawet setek omów. Zbiornik szczelny wykazuje oporność rzędu milionów omów.

U w a g i

1. Jeżeli jest do dyspozycji piaskownica, czyszczenie można przeprowadzić przy jej użyciu stosując do czyszczenia opiłki stalowe (uziarnienie 2—4 mm) lub piasek kwarcowy (uziarnienie 3—5 mm). Optymalne ciśnienie powietrza 4—5 at n.

2. Wskazane jest stosowanie odkurzacza.

3. Ze względu na szybką korozję metalu pierwszą warstwę kleju należy nakładać zawsze natychmiast po skończeniu oczyszczania.

4. Uzyskana powłoka nie będzie miała pęcherzy powietrza tylko wtedy, gdy pędzel po każdorazowym zanurzeniu do kleju będzie wyciśnięty o krawędź naczynia.

5. W czasie schnięcia poszczególnych powłok klejowych należy je chronić przed przypadkowymi zanieczyszczeniami.

6. Folia z twardego PCW pod wpływem rozpuszczalnika zawartego w kleju staje się krucha, dlatego też należy przycinać arkusze przed nakładaniem powłok klejowych. Przygotowanie oraz własności kleju PCA-20 podane są w instrukcji pt. Klejenie winiduru⁶.

7. Można stosować również płomień wodorowy lub lampy lutowniczej.

8. Przegrzane miejsca należy oczyścić do czystego metalu, po czym powleka się ponownie potrójną warstwą kleju.

9. Wykładanie ściany bocznej zaczyna się od dna ku górze.

Inne metody. Dalsze szczegóły wyżej opisanej metody oraz inne metody wyklejania folią z twardego PCW podają Schrader¹, Zakrzewski i Zieliński², Franta i Grundel³, Gajewski⁴ oraz instrukcje wydane przez Ministerstwo Przemysłu Chemicznego^{5,6}.

Literatura

1. Schrader W.: Przeróbka i spawanie tworzyw sztucznych, PWT. Warszawa 1958.
2. Zakrzewski L., Zieliński W.: Winidur, PWT. Warszawa 1956.
3. Franta J., Grundel F.: Polichlorek winylu, PWT. Warszawa 1955.
4. Gajewski A.: Tworzywa, Biuletyn ITS. 3, 42 (1958).
5. Instalowanie rurociągów winidurowych i wyklejanie zbiorników metalowych winidurem, Ministerstwo Przem. Chem. Warszawa 1957.
6. Wytyczne dla konstruktorów i instruktorów urządzeń z twardego PCW, Min. Przem. Chem., Katowice.

127. Płomieniowe natryskiwanie pasty z polichlorku winylu

Opracował J. Malczewski

Surowce		Aparatura
Polichlorek winylu, K = 50	1500 g	Mieszalnik Wernera-Pfleiderera
Fosforan krezylu techn.	1500 g	poj. 5 l
Mocznik	60 g	Trójwalcarka laboratoryjna
Acetylen z butli		Urządzenie do natryskiwania płomieniowego WS1 (p. str. 42)
Blacha żelaza grub 2 mm	0,5 m ²	Kompresor do sprężania powietrza
Klej do winiduru PC-2	ok. 100 g	(5 atn)

A. Przygotowanie pasty z polichlorku winylu

Do mieszalnika Wernera-Pfleiderera poj. 5 l wsypuje się 1,5 kg polichlorku winylu, dodaje 60 g mocznika, uruchamia mieszalnik i przez 30 min dodaje porcjami (po 300 g) 1500 g fosforan krezylu. Następnie miesza się jeszcze otrzymaną pastę przez 30 min. Pastę z mieszalnika podaje się na trójwalcarkę, przepuszczając pastę trzykrotnie (1). Przygotowaną pastę pozostawia się na 24 godz w temperaturze pokojowej (dojrzwianie).

B. Natryskiwanie (2)

Upřednio oczyszczoną blachę należy pokryć klejem PC-2 i pozostawić przez 1 godz do wyschnięcia. Tak przygotowaną blachę można poddać natryskowi płomieniowemu pastą z polichlorku winylu.

Przygotowaną pastę umieszcza się w zasobniku aparatu. Do palnika doprowadza się acetylen i zapala, nastawiając na zaworze redukcyjnym ciśnienie 1—1,2 at n, włącza kompresor do powietrza utrzymując w zbiorniku wyrównawczym powietrza ciśnienie 3 at n.

Dopływ powietrza rozpylającego pastę nastawia się na 1,5 at n. Naciskając języczek pistoletu wprowadza się pastę w przewody, aż do ukazania się pasty w dyszy. Wyregulowanie dopływu powietrza odbywa się przy przepływie pasty. W czasie regulowania pistolet należy skierować na kawałek blachy odpadkowej.

Natryskiwanie należy prowadzić przez przesuwanie uruchomionego pistoletu ruchem jednostajnym, najpierw w jednym kierunku, po czym w kierunku prostopadłym do poprzedniego, następnie znów jak poprzednio. Blachę należy pokryć czterokrotną warstwą pasty otrzymując powłokę grub. 2 mm.

Wyłączanie pistoletu wykonuje się w następującej kolejności: wyłącza się acetylen, zakręca kurek na przewodzie doprowadzającym pastę, zamyka dopływ powietrza do pistoletu i do zbiornika.

Po zakończeniu natrysku pistolet należy dokładnie oczyścić, zgodnie z instrukcją użytkowania.

U w a g i

1. W czasie rozcierania pasty należy zwracać baczną uwagę na temperaturę walców, gdyż przy zbytym nagrzanu ich pasta może zacząć żelować. Temperatura walców nie powinna przekroczyć 60°.

2. Natryskiwanie płomieniowe znajduje coraz szersze zastosowanie do zabezpieczania przed korozją urządzeń i aparatów zarówno metalowych, jak betonowych i drewnianych. Do najczęściej stosowanych tworzyw sztu-

cznych należą: polichlorek winylu w postaci proszku i pasty, poliamidy, tiokol i polietylen.

Inne metody. Metoda płomieniowego natryskiwania pasty z polichlorku winylu jest jedną z metod wytwarzania powłok z tworzyw sztucznych. Odmianą natryskiwania pasty polichlorku winylu jest natryskiwanie płomieniowe polichlorku winylu.

Literatura

1. Kowalski Z.: Nowe metody wytwarzania powłok z tworzyw sztucznych, Nowa Technika, Zeszyt 28, PWT. Warszawa 1960.
2. Gajewski A.: Płomieniowe natryskiwanie pasty PCW, Tworzywa, 3, 45—47 (1958).
3. Praca zbiorowa, Co i jak produkować z tworzyw sztucznych, PWT. Warszawa 1959, str. 353—358.

128. Formowanie tworzyw kontaktowych

Opracował J. Lindeman

Surowce

Zywica poliestrowa typu Polimal 100
Pasta HCH
Aktywator kobaltowy
Mata szklana
Pigment
Folia celofanowa

Aparatura

Forma metalowa, drewniana lub gipsowa
Worek gumowy z zaworem zwrotnym
Kompresor
Łopatka porcelanowa lub drewniana
Pędzel lub mała szczotka włosiana

W przygotowanej uprzednio formie metalowej, drewnianej lub gipsowej (1) układa się możliwie równomiernie na całej powierzchni warstwę maty szklanej grub. 2—3 mm (2). W zlewce lub naczyniu emaliowanym odważa się odpowiednią, dobraną do wielkości formowanego detalu, ilość żywicy poliestrowej (3, 4). Na każde 100 g żywicy dodaje się następnie 1—2 g pasty HCH (5), a po dokładnym wymieszaniu łąpatką (do zniknięcia zmętnienia) dodaje się 0,1—0,5 g aktywatora kobaltowego (6). Po powtórnym starannym wymieszaniu na warstwę maty w formie wylewa się mieszaninę w takiej ilości, aby dokładnie przesyć nią włókno. Uderzeniami pędzla lub szczotki usuwa się następnie możliwie dokładnie pęcherzyki powietrza i rozprowadza równomiernie żywicę w całej masie. Następnie układa się nową warstwę maty, zalewa dalszą porcją żywicy i powtarza ubijanie pędzlem. Łącznie na każde 100 g maty szklanej należy zużyć ok. 65—70 g żywicy. Po uzyskaniu dostatecznie grubej warstwy, na powierzchnię nakłada się folię celofanową i uciskając ręką lub wałkiem gumowym usuwa spod niej pęcherze powietrza (7). Na folię układa się worek gumowy

dobrany wielkością do wymiarów kształtki i taśmą płócienną lub klamrami przymocowuje worek do formy. Przez zawór zwrotny wprowadza się do worka powietrze z kompresora (butli stalowej), tak aby ciśnienie wynosiło 1—1,5 at n. Żywica twardnieje po upływie ok. 20—30 min od chwili dodania inicjatora i aktywatora (8). Po dalszych 3—4 godzinach proces formowania można uważać za zakończony. Powietrze z worka usuwa się przez odkręcenie zaworu, usuwa taśmę zabezpieczającą i wyjmuje ostrożnie detal z formy. Wykończenie kształtki polega na obcięciu nierówności na brzegach, usunięciu folii i wypolerowaniu powierzchni kolejno papierem ściernym różnej grubości i wreszcie pastą polerską.

U w a g i

1. Formy metalowe i drewniane mogą być używane wielokrotnie do formowania. Do wykonania niewielkiej ilości detali (formowanych w temperaturze pokojowej) stosuje się znacznie tańsze formy gipsowe, wzmocnione drutem lub listewkami drewnianymi i gazą (bandażem opatrunkowym) — technika wykonywania formy jest w tym przypadku podobna do gipsowania złamanych kończyn w chirurgii urazowej. Gotowe formy gipsowe lub drewniane szlifuje się papierem ściernym, lakieruje roztworem szelaku w alkoholu etylowym i pokrywa warstewką twardego wosku. Woskiem pokrywa się również przed użyciem powierzchnię form metalowych (polerowanych). Dobre wyniki daje również stosowanie oleju silikonowego. Jako warstwę izolacyjną uniemożliwiającą adhezję żywicy do formy można zamiast wosku stosować polialkohol winylowy. Roztworem wodnym polialkoholu winylowego napyła się z lakierniczego pistoletu natryskowego lub małego rozpylacza cienką warstwę roztworu; po odparowaniu wody na powierzchni formy pozostaje cienka błonka polimeru.

2. Matę szklaną stosowaną jako wypełnienie wzmacniające otrzymuje się ze specjalnego uboższego w alkalia gatunku szkła. Dla nadania powierzchni szkła powinowactwa do żywicy mata jest impregnowana przez producenta odpowiednią apreturą silikonową lub organicznymi solami chromu. Apretury takie znane są pod nazwą handlową Volan, Garan, Byorksten i in.

3. Żywica Polimal 100 jest to stabilizowany ok. 70-proc. roztwór poliestru maleinowo-ftalowo-propylenowego w styrenie. Żywicę należy przechowywać w chłodnym miejscu i chronić przed światłem; w temperaturze pokojowej trwałość żywicy wynosi ok. 3 miesięcy.

4. Aby otrzymać kształtki barwne lub pigmentowane, żywicę przed dodaniem inicjatora i aktywatora rozciera się w moździerzu z odpowiednim pigmentem (np. bielą tytanową, ultramaryną, żółcią chromową lub kadmową, czerwienią żelazową, zielenią chromową itd.). Niektóre

pigmenty i barwniki utrudniają polimeryzację i dlatego należy zawsze sprawdzić na małej próbce przydatność stosowanego preparatu ³.

5. Pasta HCH jest zawiesiną wodoronadtlenku cykloheksanonu we ftalanie butylu. Do inicjowania polimeryzacji żywic poliestrowych stosowany jest również nadtlenek benzoilu (utwardzanie na gorąco w temp. 100—130°) oraz wodorotlenek metyloetyloketonu ⁴.

6. Najczęściej stosowanym aktywatorem kobaltowym jest naftenian kobaltawy (p. prep. 33) (10-proc. roztwór w benzynie lakowej).

7. Folia z hydratu celulozy (celofan), polichlorku winylu lub polialkoholu winylowego nadaje powierzchni tworzywa gładkość i uniemożliwia dostęp powietrza hamującego proces polimeryzacji.

8. Żelowana żywica nie może być użyta do formowania; całą zmieszaną z inicjatorem i aktywatorem ilość żywicy należy przerobić w ciągu 20—30 min. Naczynia po żywicy myje się natychmiast po użyciu acetonem lub octanem etylu. Po żelowaniu żywica jest nierozpuszczalna.

Inne metody. Opisany sposób ręcznego formowania tworzyw kontaktowych stosowany jest w przemyśle wyłącznie w przypadku otrzymywania niewielkiej ilości detali, szczególnie dużych (wzorce, modele) lub o złożonych kształtach. Inne metody omówione są szczegółowo w monografiach Sonneborna ¹ i Beyera ².

Literatura

1. *Sonneborn R. H.*: Fiberglass reinforced plastics. Reinhold Publishing Co. New York 1956.
2. *Beyer W.*: Glasfaserverstärkte Kunststoffe. Hanser Verlag Berlin 1955.
3. *Garda Cz., Kacprzak Fr.*: Barwienie tworzyw sztucznych. PWT Warszawa 1959, str. 40.
4. *Tobolsky A. V., Mesrobian R. B.*: Organic Peroxydes. Interscience Publishers New York 1954.

129. Klejenie tworzyw sztucznych

Opracował J. Malczewski

Surowce

Aparatura

Odczynniki do klejenia polistyrenu:

Ściskacze śrubowe różnych wielkości

Kształtki lub płytki z polistyrenu

Polistyren w granulkach

Benzen lub trójchloroetylen

do klejenia poliamidów:

Kształtka lub płytki z poliamidu

Kwas solny 15-proc.

do klejenia metakrylanu

metylu:

Kształtka lub płytka metakrylanu metylo-

tylu

Polimer metakrylanu metylu

Aceton

Chloroform

Metakrylan metylu — monomer świeżo
destylowany

Nadtlenek benzoilu

Chlorowany polichlorek winylu

Trójchloroetan

do klejenia acetylcelulo-
zy:

Kształtka lub płytka z acetylcelulozy

Kwas octowy 40-proc.

A. Przygotowanie powierzchni klejonej

Przygotowanie powierzchni klejonej polega na dokładnym dopasowaniu części klejonych (1), przetrzaniu powierzchni klejonych papierem ściernym i ewentualnym odtłuszczeniu (2).

B. Przygotowanie kleju

Przygotowanie kleju polega na rozpuszczeniu tworzywa w rozpuszczalniku lub zmieszaniu kleju z utwardzaczem.

C. Klejenie

Na powierzchnie klejone nanosi się klej za pomocą pędzla. Następnie łączy się powierzchnie klejone ze sobą i w celu dokładnego przyłgnięcia powierzchni klejonych wywiera nacisk przy użyciu ściskacza śrubowego (3). Przy stosowaniu klejów rozpuszczalnikowych, po naniesieniu kleju należy odczekać parę minut aż warstwa kleju będzie wykazywać silne własności klejące, wynikające z odparowania większej części rozpuszczalnika (4).

D. Klejenie polistyrenu

Sporządza się 10-proc. roztwór polistyrenu (granulki do wtrysku) o kolorze zbliżonym do koloru klejonych powierzchni w benzenie lub trójchloroetylenie. Nanosi się pędzelkiem klej na powierzchnie klejone i pozostawia się do wyschnięcia (ok. 0,5 godz). Następnie ponownie nanosi się cienką warstwę kleju i miejsce klejone łączy się równo, ściskając ściskaczem śrubowym na dwie godziny w temperaturze pokojowej. Po wyjęciu

ze ściskacza pozostawia się do następnego dnia bez obciążenia powierzchni klejonych.

E. Klejenie poliamidów

Sporządza się 10-proc. roztwór poliamidu w 15-proc. kwasie solnym. Sposób postępowania jak przy klejeniu polistyrenu (również w temperaturze pokojowej). Czas wiązania ok. 10 godz.

F. Klejenie polimetakrylanu metylu

Do klejenia polimetakrylanu metylu na zakładkę sporządza się 5-proc. roztwór polimetakrylanu metylu w acetonie z nieznacznym dodatkiem chloroformu (aceton : chloroform = 10 : 1). Klej nanosi się na powierzchnie klejone, po złączeniu ściska się ściskaczem i pozostawia w temperaturze pokojowej do następnego dnia.

Do klejenia polimetakrylanu metylu na zakładkę można stosować również klej sporządzony z 3-proc. roztworu polimetakrylanu metylu w monomerze metakrylanu metylu. Po dodaniu 1% nadtlenu benzoilu klej nanosi się na powierzchnie klejone. Ściśnięte próbki umieszcza się w suszarce w temp. 80° do następnego dnia. Do klejenia metakrylanu metylu połączenie „do czoła” (na styk) można zalecić następujący klej: sporządza się 10-proc. roztwór chlorowanego polichlorku winylu w trójchloroetanie (tri). Pod klejone płytki podkłada się papier, powierzchnie klejone zbliża na odległość ok. 0,5 mm i wlewa pomiędzy nie klej. Po 2 min łączy się powierzchnie klejone i ściska ściskaczem śrubowym pozostawiając je do następnego dnia w temperaturze pokojowej.

G. Klejenie acetylocelulozy

Do klejenia acetylocelulozy sporządza się klej w postaci 10-proc. roztworu acetylocelulozy w 40-proc. kwasie octowym. Sposób postępowania jak przy klejeniu polistyrenu.

U w a g i

1. W przypadku klejenia detali z tworzyw sztucznych, które zostały uszkodzone przy użytkowaniu, dopasowywanie części nie jest konieczne. W przypadku wycinania specjalnej kształtki do klejenia powierzchnie klejone muszą być bardzo dokładnie dopasowane. Po wycięciu próbki za pomocą piłki do metalu lub na strugarce klejone powierzchnie należy wyrównać pilnikiem (gładzikiem).

2. Powierzchnię tworzyw sztucznych odtłuszcza się rozpuszczalnikami. Dobór rozpuszczalnika polega na znalezieniu takiego, który nie rozpuszcza tworzywa. Stosowane rozpuszczalniki: alkohol etylowy, benzyna lub aceton.

3. Powierzchnie klejone ściska się ściskaczem śrubowym lub przez obciążenie ciężarkami, związane sznurkiem albo przy użyciu prasy. Nacisk jaki stosuje się zależy od powierzchni klejonej i wynosi ok. 1 kg/cm^2 .

4. Łączenie miejsc klejonych klejami rozpuszczalnikowymi nie jest wskazane bezpośrednio po naniesieniu kleju, gdyż osłabia skleję, utrudnia homogenizację miejsca klejonego. Łączenie miejsc klejonych daje lepsze rezultaty, gdy powierzchnie klejone zostały dostatecznie spęcznione przez rozpuszczalnik i gdy sama warstewka kleju zawiera nieznaczne ilości rozpuszczalnika. Wykazuje ona wtedy dużą kohezję.

Można zalecić również dwukrotne nanoszenie kleju. Po jednokrotnym naniesieniu kleju pozostawia się powierzchnie klejone aż do całkowitego odparowania rozpuszczalnika (powietrzno suche), nanosi się ponownie warstewkę kleju i po pewnym czasie łączy powierzchnie klejone.

Literatura

1. *Praca zbiorowa*. Co i jak produkować z tworzyw sztucznych. PWT. Warszawa 1959, str. 317—337.

130. Barwienie tworzyw sztucznych

Opracował J. Malczewski

Wszystkie sposoby barwienia tworzyw sztucznych można sprowadzić do barwienia w masie i barwienia powierzchniowego.

Barwienie w masie polega na tym, że barwnik wprowadza się do tworzywa w czasie jego wytwarzania lub w czasie przerobu. Uformowany przedmiot zawiera barwnik równomiernie zdyspergowany lub rozproszony w całej masie.

Barwienie powierzchniowe polega na zanurzaniu gotowego przedmiotu w kąpeli zawierającej barwnik. Kąpiel może być roztworem barwnika w wodzie lub rozpuszczalniku, albo niekiedy zawiesiną barwnika w wodzie. Pod wpływem kąpeli barwiącej w określonym czasie i w określonej temperaturze przedmiot zabarwia się. W tym przypadku zabarwieniu ulega tylko stosunkowo cienka warstwa tworzywa. Do barwienia tworzyw sztucznych stosuje się barwniki należące do różnych grup barwników (rozpuszczalne barwniki organiczne, pigmenty i laki organiczne, pigmenty nieorganiczne)¹.

Szerokie zastosowanie tworzyw sztucznych do wyrobu przedmiotów codziennego użytku oraz jako element ozdobny wewnątrz stawia specjalne wymagania pod względem barwy. Problem jest bardzo obszerny nie tylko ze względów technicznych (wzajemna tolerancja składników, odporność na temperaturę i środowisko, brak migracji), lecz również estetycznych (intensywność barw). W Stanach Zjednoczonych np. istnieje kolekcja ok. 10 000 wzorcowych kolorów dla polistyrenu.

Poniżej podano przykłady dla podstawowych kolorów.

Przy barwieniu tworzyw sztucznych poleca się następujący sposób postępowania:

Jeżeli stosuje się barwnik rozpuszczalny, przed wprowadzeniem go do produktu należy barwnik rozpuścić w możliwie małej ilości rozpuszczalnika lub surowca (np. przy barwieniu żywicy fenolowej lanej w masie barwnik rozpuszcza się w fenolu lub w glicerynie, w przypadku barwienia w masie polistyrenu lub metakrylanu metylu barwnik rozpuszcza się w monomerze). Jeżeli stosuje się pigment, to przed dodaniem do produktu należy go dokładnie wymieszać w moździerzu z żywicą, początkowo przy nieznacznym dodatku żywicy, potem rozcieńczyć więcej i tak przygotowany pigment dodać do żywicy.

Przy barwieniu żywic stałych żywicę z barwnikiem dokładnie miesza się w moździerzu w przypadku małych ilości żywicy, w mieszalniku przy większych ilościach.

A. Barwienie tłoczyw fenolowo-formaldehydowych

Tłoczywa fenolowo-formaldehydowe barwi się w masie, dodając barwniki lub pigmenty w czasie sporządzania mieszanki wraz z dodatkiem wypełniacza oraz innych dodatków.

Barwa	Nazwa barwnika	Ilość ‰	Ilość bieli ‰
Czarna	nigrozyna spirytusowa	1	—
Czerwona	czerwień lakowa R	1	10
	czerwień żelazowa	3	5
Zielona	błękit turkusowy kwasowy A	0,25 — 0,5	5 kompozycja
	żółcień pigmentowa G	0,75 — 0,5	
Brunatna	czerwień pigmentowa B	0,1	—

Żywice lane fenolowo-formaldehydowe można barwić w masie oraz powierzchniowo, stosując w obu wypadkach poniżej podane barwniki.

Barwniki do barwienia w masie

Ilości barwnika w granicach 0,01—0,005%, jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol etylowy lub glicerynę.

Barwa	Barwnik
Żółta	żółcień pigmentowa G
Czerwona	rodamina B ekstra
Zielona	zieleń malachitowa krystaliczna
Szara i czarna	nigrozyna wodna NT

Do barwienia powierzchniowego przygotowuje się żywicę przez od-tłuszczenie powierzchni alkoholem etylowym, wprowadza do kąpeli w temperaturze pokojowej i ogrzewa do temp. 45—50° i utrzymuje w tej temperaturze przez 30 min. Stężenie barwnika wynosi 1—4 g/l.

Barwa	Barwnik
Żółta	auramina O skoncentrowana
Czerwona	rodamina B ekstra
Zielona	zieleń malachitowa krystaliczna
Czarna	czerń zasadowa B

B. Barwienie tłoczyw z żywic aminowych

Tłoczywa melaminowe i mocznikowe barwi się analogicznie jak tłoczywa fenolowe, a więc w czasie otrzymywania tłoczywa przy sporządzaniu mieszanki.

Stosuje się następujące barwniki:

Barwa	Nazwa barwnika pigmentu	Ilość, ‰
Biała	biel tytanowa	0,1 — 1
Żółta	żółcień Hansa G	0,02
Pomarańczowa	orańż rezaminowy trwały G	0,04
Czerwona	orańż rezaminowy F2R	0,04
Niebieska	heliogen Blau R	0,005

C. Barwienie żywic poliestrowych

Barwienie żywic do odlewania jak i do laminatów przeprowadza się przed dodaniem utwardzaczy i aktywatorów.

Ze względu na stosowanie różnych katalizatorów i aktywatorów do utwardzania żywic poliestrowych należy uprzednio wykonać próbę, czy barwnik nie spowoduje istotnych zmian w przebiegu utwardzania żywicy poliestrowej.

Do barwienia żywic poliestrowych najczęściej stosuje się barwniki tłuszczowe, typu Sudan i Ceres rozpuszczone w żywicy w stężeniu ok. 0,1%.

Barwa	Nazwa barwnika
Zółta	żółcień tłuszczowa
Pomarańczowa	orańż tłuszczowy I
Czerwona	czerwień tłuszczowa G
Brunatna	brunat tłuszczowy RR
Czarna	wigrozyna tłuszczowa DF

Wskazany jest dodatek bieli tytanowej w celu rozjaśnienia barwy.

D. Barwienie polietylenu

Najprostszym sposobem barwienia polietylenu jest metoda zwana suchą albo inaczej pudrowaniem. Polega ona na wymieszaniu granulek tworzywa z pigmentem barwnym w mieszalniku. Homogenizacja barwnika z tłoczywem następuje podczas formowania tłoczywa lub w maszynie przetwórczej.

Pigmenty do barwienia polietylenu

Barwa	Nazwa
Zółta	żółcień kadmowa
Pomarańczowa	orańż kadmowy SW-1
Niebieska	czerwień kadmowa SS-2, SS-3
Zielona	zielenie chromowe
Brunatna	czerwień cementowa jasna F/20
Szara i czarna	sadza aktywna i półaktywna

E. Barwienie polistyrenu

Barwienie polistyrenu przeprowadza się w analogiczny sposób jak polietylenu używając takich samych pigmentów.

F. Barwienie polichlorku winylu

Do barwienia polichlorku winylu stosuje się barwniki, które w nazwach handlowych zawierają słowo „plastolowy”. Dotyczy to barwników produkowanych przez przemysł krajowy. Z zagranicznych barwników wymienić należy barwniki niemieckie „PV-Farbstoffe”, szwajcarskie „Irgaplast-farbstoffe”. Stężenie barwników wynosi 0,2% w stosunku do mieszanki PCW.

Barwa	Nazwa
Żółta	żółcień plastolowa R
Pomarańczowa	orańż plastolowy G
Czerwona	czerwień plastolowa G
Niebieska	błękit plastolowy B
Zielona	zieleń plastolowa B

G. Barwienie poliamidów

Barwienie powierzchniowe poliamidów przeprowadza się w kąpeli farbiarskiej, w przypadku stosowania barwników kwasowych do kąpeli dodaje się kwasu, a w przypadku barwników bezpośrednich bez dodatku kwasu. Detal z poliamidu przygotowuje się przez traktowanie w ciągu 15 min w kąpeli o temp. 40° zawierającej 1 ml stęż. wody amoniakalnej i 2 g mydła w 1 l wody.

Barwa	Barwnik bezpośredni	Barwnik kwasowy
Żółta	żółcień helionowa G	tartrazyna
Czerwona	czerwień helionowa 8B	czerwień kwasowa trwała R
Niebieska	błękit turkusowy helionowy GLL	błękit kwasowy B

Obszerniejsze dane na temat barwienia tworzyw sztucznych można znaleźć w monografii Gardy i Kacprzaka.²

Literatura

1. Praca zbiorowa. Analiza produktów organicznych. PWT. Warszawa 1958.
2. Garda Cz., Kacprzak F.: Barwienie Tworzyw Sztucznych. PWT. Warszawa 1958.
3. Praca zbiorowa. Co i jak produkować z tworzyw sztucznych. PWT. Warszawa 1959, str. 360—376.

Część trzecia

ANALIZA SUROWCÓW

1. Analiza styrenu

Opracował J. Lindeman



c. cz. 104,14

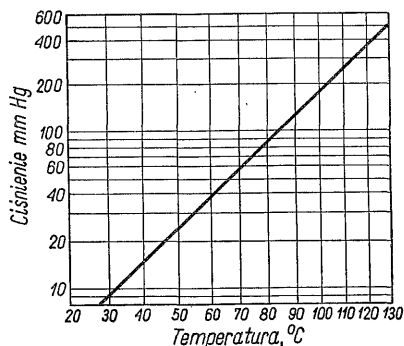
$d_4^{20} = 0,9074$

tt. = -33°

tw. $145,2_{760}^\circ$ $44,6_{20}^\circ$ (rys. III-1)

$n_D^{20} = 1,5439$

Rys. III-1. Zależność temperatury wrzenia styrenu od ciśnienia



Styren jest bezbarwną cieczą silnie załamującą światło, o charakterystycznym zapachu przypominającym zapach hiacyntów.

Nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu metylowym i etylowym, eterze, acetonie i dwusiarczku węgla. Związek łatwopalny. Przy ogrzewaniu i na świetle łatwo polimeryzuje. Preparaty inhibitowane są dodatkiem hydrochinonu lub częściej *p*-III-rz.-butylopirokatechiną. Styren należy przechowywać w lodówce, w naczyniach z ciemnego szkła.

Oznaczanie jakościowe

1. Próbkę styrenu ogrzewana w zatopionej ampułce do temp. 200° zamienia się po kilku godzinach w szklistą twardą masę.
2. Kropla, przy energicznym wytrząsaniu, odbarwia wodę bromową.

Oczyszczanie styrenu

Handlowy styren jest zwykle preparatem o wysokiej czystości (powyżej 99,5%). Zanieczyszczeniami nie przekraczającymi zawartości 1% są etylobenzen, ślady wody i aldehydów oraz inhibitora. Ponadto długo przechowywane próbki mogą zawierać niewielkie ilości nadtlenków i polimeru. Ze względu na to, że domieszki te nawet w ilościach śladowych wywierają znaczny wpływ na przebieg reakcji polimeryzacji i własności polimeru, styren należy od nich bezpośrednio przed użyciem uwolnić.

W tym celu techniczny styren wytrząsa się w rozdzielaczu kolejno: z wodnym 5-proc. roztworem kwaśnego siarczynu sodowego (dwukrotnie), roztworem 8-proc. wodorotlenku sodowego (dwukrotnie), a następnie wodą destylowaną aż do uzyskania odczynu obojętnego. Do ekstrakcji bierze się styren i roztwory o objętości w stosunku 4:1; należy unikać zbyt energicznego wstrząsania, gdyż tworzą się wtedy emulsje i obie fazy trudno się rozwarstwiają. Odmyty styren suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu (ok. 5 g na 100 ml styrenu), a po 2—3 godz suchy preparat, po ewentualnym odsączeniu, destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Do destylacji stosuje się aparaturę szklaną na szlifach, starannie umytą, (mieszaniną chromową, a następnie dużą ilością wody wodociągowej i wreszcie wodą destylowaną) i wysuszoną ciepłym powietrzem. Destylację prowadzi się przy użyciu nasadki rektyfikacyjnej (np. Vigreux) o długości najwyżej 50—60 cm. Należy destylować możliwie szybko w jak najniższej temperaturze (ciśnienie poniżej 20 mm Hg), kolbę destylacyjną ogrzewać na łaźni wodnej lub powietrznej, której temperatura nie przekracza 90°. Straty przy destylacji można znacznie zmniejszyć przepuszczając przez płaszcz chłodniczy zimną wodę (poniżej 10°) i chłodząc odbieralnik lodem. Jeśli zmniejszone ciśnienie uzyskuje się przy użyciu pompy olejowej, należy chronić ją przed zanieczyszczeniem parami styrenu, umieszczając pomiędzy odbieralnikiem a pompą próżniową rurę wypełnioną granulowanym węglem aktywnym.

Przedgon zawierający ślady wody (jest mętny) odbiera się oddzielnie. Właściwą frakcję zbiera się w temp. 44—46°₂₀.

Przy destylacji większej ilości styrenu (powyżej 300 ml) jak również przy destylacji na kolumnach destylacyjnych o większej sprawności (więcej niż 10 pólk teoretycznych) gdzie łączny czas ogrzewania styrenu przekracza jedną godzinę, konieczne jest dodanie do styrenu niewielkiej ilości inhibitora (ok. 5 mg na mol), najlepiej 2,4-dwuchloro-6-nitrofenolu lub trójnitrofenolu (kwas pikrynowy!) ¹.

Nie poleca się stosować w tym celu zwykłych inhibitorów używanych przy przechowywaniu styrenu, jak np. hydrochinonu lub p-III-rz.-butylopirokatechiny, gdyż tworzące się z nich z tlenem powietrza lotne chinony

mogą przedostawać się z parami styrenu do odbieralnika i zanieczyszczać preparat.

Rozpuszczone w monomerze gazy, które wydzielają się przy polimeryzacji blokowej w postaci pęcherzy, można usunąć przez ogrzanie preparatu pod normalnym ciśnieniem przy użyciu chłodnicy zwrotnej. Lepszy sposób polega na kilkakrotnym zamrażaniu próbki w mieszaninie stałego dwutlenku węgla z chloroformem i stapianiu pod zmniejszonym ciśnieniem.

Oznaczanie ilościowe

W tabl. III-1 zestawiono zakres stosowalności różnych metod ilościowego oznaczania styrenu.

Tablica III-1

Zakres stosowalności różnych metod ilościowego oznaczania styrenu

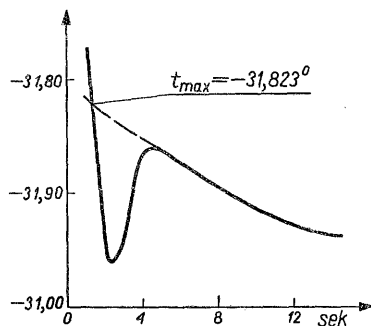
Metoda	Zawartość styrenu w badanej próbce %	Uwagi
Oznaczanie fizykochemiczne Pomiar temperatury krzepnięcia	95—100	Metoda bardzo dokładna. Ślady wody i polimeru nie wpływają na wyniki oznaczania.
Oznaczanie współczynnika załamania światła	90—100	Metoda dość dokładna tylko w tym przypadku, gdy próbka nie zawiera innych zanieczyszczeń, np. etylobenzenu. Fałszywe wyniki w obecności polimeru.
Oznaczanie chemiczne: Miareczkowanie bromometryczne	< 95	Metoda dość dokładna, jeśli zanieczyszczenia lub inne składniki w mieszaninie nie reagują z bromem. Wyniki oznaczania są nieco za wysokie na skutek ubocznych reakcji podstawienia.
Strącanie pochodnej nitrozowej	< 30	Metoda nadaje się do oznaczania styrenu w mieszaninach z wieloma nienasyconymi węglowodorami, które nie dają krystalicznych osadów z N_2O_3 .
Strącanie pochodnej rtęciowej	< 98	Metoda bardzo dokładna (nie zachodzi reakcja podstawienia jak w miareczkowaniu bromometrycznym). Pochodne acetylenowe nie przeszkadzają, gdyż reakcję prowadzi się w środowisku kwaśnym.

Oznaczanie czystości styrenu na podstawie pomiaru temperatury krzepnięcia

Oznaczenie to można wykonać najdokładniej przy użyciu specjalnego termometru z rozszerzoną skalą w zakresie od -30° do -32° ². W przypadku braku takiego termometru może być zastosowany zwykły, sprawdzony, termometr laboratoryjny ze skalą od -20° do -40° (podziałka co $0,1^{\circ}$), przy czym dla zwiększenia dokładności dokonuje się odczytu przez lupę.

Aparat do pomiaru temperatury krzepnięcia składa się z naczynia Dewara z szerokim tubusem. Korek, którym zamknięty jest termos, posiada dwa otwory: środkowy, w którym umieszczone są dwie próbówki jedna w drugiej ($\varnothing$ 25 mm, dług. 150 mm i $\varnothing$ 15 mm, dług. 160 mm) oraz wycięty otwór boczny dla termometru pomocniczego (do -50°) mierzącego temperaturę mieszaniny oziębiającej.

Naczynie Dewara napełnia się do połowy mieszaniną acetonu i czterochlorku węgla (1 : 1). Próbkę badanego styrenu w ilości ok. 2—6 ml wlewa się do próbówki mniejszej, zamyka korkiem, przez który przechodzi precyzyjny termometr i mieszadło ze spiralnie zwiniętego drutu stalowego. Po wstawieniu próbek, do naczynia Dewara wsypuje się małymi porcjami stały dwutlenek węgla tak, aby temperatura łaźni wynosiła od -40



Rys. III-2. Wykres temperatury krzepnięcia próbki zawierającej 97,05% styrenu

do -42° . Następnie odczekuje się aż temperatura próbki będzie niższa o ok. $0,5^{\circ}$ od temperatury krzepnięcia i przez energiczne mieszanie wywołuje krystalizację styrenu. W ciągu 2—3 min następuje wzrost temperatury wskutek wydzielania ciepła krystalizacji. Maksymalną temperaturę uzyskaną przy krystalizacji uważa się za temperaturę krzepnięcia próbki. Pomiar powtarza się co najmniej trzy razy i oblicza średnią.

Na rys. III-2 pokazano przebieg temperatury podczas pomiaru. Zaznaczono maksymalną temperaturę uzyskaną przy krystalizacji.

Procentową zawartość styrenu x oblicza się wg wzoru:

$$x = 100 + 2,47 (t + 30,63)$$

gdzie t — wyznaczona z pomiarów średnia temperatura krzepnięcia.

Opis kriometru z mechanicznym (elektromagnetycznym) mieszadłem podaje Pajl³. Metodę podwójnego pomiaru temperaturą krzepnięcia opisują Massi i Cheyney⁴.

Oznaczanie czystości styrenu na podstawie pomiaru współczynnika załamania światła

Pomiar współczynnika załamania światła wykonuje się refraktometrem Abbego w temp. 25,0° (ultratermostat). Średnią oblicza się z wyników kilku pomiarów, a zawartość styrenu w próbce odczytuje z tabl. III-2⁵.

Tablica III-2

Współczynniki załamania światła mieszanin styrenu z etylobenzenem

Zawartość styrenu %	n_D^{25}	Zawartość styrenu %	n_D^{25}
90,0	1,5385	96,7	1,5421
90,5	1,5388	96,8	1,5422
91,0	1,5390	96,9	1,5422
91,5	1,5393	97,0	1,5423
92,0	1,5396	97,1	1,5423
92,5	1,5398	97,2	1,5424
93,0	1,5401	97,3	1,5424
93,5	1,5404	97,4	1,5425
94,0	1,5406	97,5	1,5425
94,1	1,5407	97,6	1,5426
94,2	1,5408	97,7	1,5426
94,3	1,5408	97,8	1,5427
94,4	1,5409	97,9	1,5427
94,5	1,5409	98,0	1,5428
94,6	1,5410	98,1	1,5429
94,7	1,5410	98,2	1,5429
94,8	1,5411	98,3	1,5430
94,9	1,5411	98,4	1,5430
95,0	1,5412	98,5	1,5431
95,1	1,5412	98,6	1,5431
95,2	1,5413	98,7	1,5432
95,3	1,5414	98,8	1,5432
95,4	1,5414	98,9	1,5433
95,5	1,5415	99,0	1,5433
95,6	1,5415	99,1	1,5434
95,7	1,5416	99,2	1,5435
95,8	1,5416	99,3	1,5435
95,9	1,5417	99,4	1,5436
96,0	1,5417	99,5	1,5436
96,1	1,5418	99,6	1,5437
96,2	1,5418	99,7	1,5437
96,3	1,5419	99,8	1,5438
96,4	1,5419	99,9	1,5438
96,5	1,5420	100,0	1,5439
96,6	1,5421		

Oznaczanie bromometryczne⁶

Próbkę ok. 2 g badanego styrenu odważa się w zważonej uprzednio i zatopionej ampułce szklanej. Ampułkę wrzuca się następnie do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem szklanym, zalewa 10 ml chloroformu, chłodzi w łaźni wodnej z lodem i rozbija pałeczką szklaną. Następnie wkrapla się (utrzymując kolbę przez cały czas w łaźni z lodem) z biurety 0,5 n roztwór chloroformowy bromu tak długo, aż mieszanina przestanie się odbarwiać. Po dodaniu ok. 25% nadmiaru roztworu bromu kolbę pozostawia się na lodzie na przeciąg 5 min, wstrząsając ją od czasu do czasu. Po dodaniu 2 g jodku potasowego i odczekaniu przez dalsze 2 min wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego (pod koniec miareczkowania wobec skrobi). W czasie miareczkowania należy kolbę energicznie wstrząsać. Równoległe oznacza się miano bromu w roztworze chloroformowym. Roztwór ten ze względu na lotność obu składników łatwo zmienia miano i musi być codziennie kontrolowany. Do 5 ml roztworu bromu dodaje się z biurety 2 g jodku potasowego i po odczekaniu kilku minut miareczkuje jod 0,1 n roztworem tiosiarczanu wobec skrobi.

Miano roztworu bromu

$$n_{\text{Br}} = \frac{n_t \cdot v_t}{v_{\text{Br}}}$$

gdzie:

n_t — miano tiosiarczanu,

v_t — objętość roztworu tiosiarczanu zużytego do miareczkowania, ml,

v_{Br} — objętość roztworu chloroformowego bromu zużytego do miareczkowania, ml.

Procentową zawartość styrenu x oblicza się według wzoru:

$$x = \frac{72,07 (n_{\text{Br}} \cdot v'_{\text{Br}} - n_t \cdot v'_t)}{a}$$

gdzie:

n_{Br} — miano roztworu bromu,

n_t — miano roztworu tiosiarczanu,

v_{Br} — objętość roztworu bromu zużytego do miareczkowania, ml,

v'_t — objętość tiosiarczanu zużytego do miareczkowania nadmiaru bromu,

a — odważka styrenu, g.

Oznaczanie wagowe styrenu jako pochodnej nitrozowej⁷

W części A aparatu pokazanego na rys. III-3 umieszcza się 10 ml roztworu azotynu sodowego (roztwór nasycony 72 g w 84 ml wody). Badaną próbkę zawierającą styren rozcieńcza się w kolbie miarowej ligroiną (przemytą kwasem siarkowym, $tw = 120-150$), tak aby roztwór zawierał

mniej niż 10% styrenu. Po wytworzeniu w aparacie niewielkiego podciśnienia przez biuretę *B* wprowadza się 25 ml (pipetą) przygotowanego roztworu próbki w ligroinie, biuretę przemywa kilkoma ml ligroiny i napełnia rozcieńczonym kwasem siarkowym (1 obj. stęż. H_2SO_4 na 4 obj. wody). Po zredukowaniu ciśnienia do ok. 150 mm Hg do części *A* wprowadza się małymi porcjami (po 0,5 ml) kwas siarkowy, wstrząsając aparat.

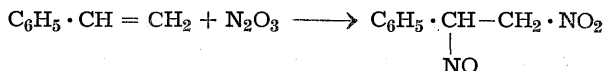
Kwas dodaje się tak długo, aż nadmiar wydzielonych tlenków azotu zacznie uniemożliwiać wkraplanie roztworu z biurety *B*. Próżnię włącza się wtedy powtórnie i dodaje nowe ilości kwasu dopóty, dopóki dodatek 1 ml kwasu przestanie wywoływać wzrost ciśnienia. Aparat chłodzi się przez cały czas z zewnątrz wodą bieżącą. Wydzielający się tlenek azotu N_2O_3 reaguje ze styrenem, przy czym strąca się osad.

Zawartość dolnej części biurety odsąca się na zważonym sączku szklanym Schotta G2 przy użyciu próżni, osad przemywa 4 porcjami wody po 5–10 ml, trzema porcjami eteru naftowego (*tw.* = 35–63°) po 5 ml i wreszcie trzema porcjami 95-proc. alkoholu po 3 ml. Osad miesza się przy przemywaniu pałeczką szklaną. Pochodną nitrozową suszy się następnie w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapnia i waży.

Osad, który pozostał na ściankach aparatu, rozpuszcza się w małej ilości acetonu, a następnie odparowuje na małym zważonym szkiełku zegarkowym. Ciężar tego osadu dodaje się do ciężaru próbki zważonej na sączku szklanym. Mnożnik przeliczeniowy 0,775 (1).

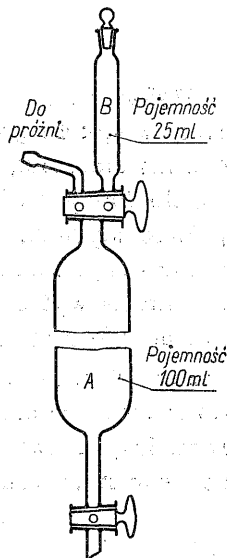
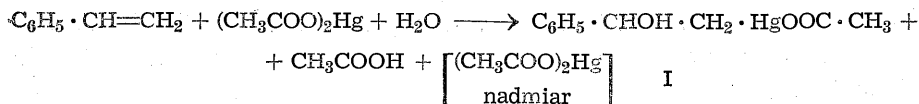
U w a g i

1. Osad tworzy się prawdopodobnie w reakcji:



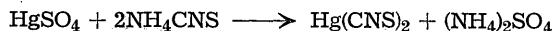
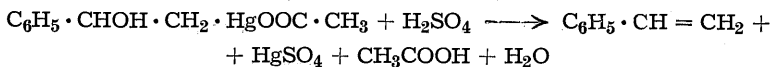
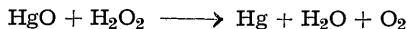
Budowa tworzącego się związku nie jest jednak dostatecznie wyjaśniona, a mnożnik ustalony jest empirycznie.

Oznaczanie styrenu jako pochodnej rtęciowej⁸



Rys. III-3. Biureta do strącania nitrozowej pochodnej styrenu

(I jest trwały w roztworze alkalicznym)



Wykonanie. 25 ml roztworu octanu rtęciowego (ok. 0,3 n roztwór octanu rtęciowego; 44 g w 500 ml wody destylowanej, 5 ml lod. kwasu octowego, 400 ml dioksanu, dopełnić do 1 l wodą w kolbie miarowej) odpipetowuje się do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem, poj. 200 ml. Badaną próbkę styrenu, odważoną w zatopionej cienkościennej kulce szklanej, wrzuca się do kolby i rozbija pałeczką szklaną. Kolbę wytrząsa się w ciągu 20 min na wytrząsarce, spłukuje osad ze ścianek i korka wodą z tryskawki i dodaje 5 ml 4 n wodorotlenku sodowego i 1 ml perhydrolu.

Zawartość kolby ogrzewa się następnie powoli na łaźni wodnej, ogrzewa do wrzenia na siatce azbestowej w ciągu 1 min i chłodzi. Po dodaniu 5 ml rozc. kwasu azotowego i 2 ml roztworu siarczanu amonowo-żelazowego, roztwór miareczkuje się rodankiem do czerwonego zabarwienia.

Procentową zawartość styrenu x w próbce oblicza się wg wzoru:

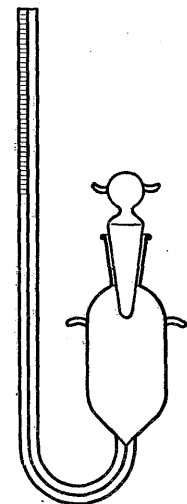
$$x = \frac{0,521 \cdot v_r}{a}$$

gdzie:

v_r — objętość 0,1 n rodanku zużytego do miareczkowania, ml,
 a — odważka styrenu, g.

Oznaczanie czystości styrenu metodą dylatometryczną

Dylatometr przedstawiony na rys. III-4 składa się z naczynka obj. ok. 10 ml, zamkniętego korkiem z wtopioną kapilarą o średn. wewnętrznej ok. 1 mm z wytrawioną podziałką co 1 mm, długości ok. 20 cm. Korek dylatometr ma wydłużony kształt ułatwiający napełnienie cieczą przyrządu oraz uchwyty umożliwiające zabezpieczenie korka sprężynkami lub gumkami.



Rys. III-4. Dy-
latometr

Naczynko dylatometr napienia się badanym styrenem, a następnie zamyka korkiem tak, aby nadmiar cieczy wypłynął przez kapilarę. Po zabezpieczeniu korka sprężynkami dylatometr umieszcza się w łaźni ultratermostatu w temp. $70 \pm 0,1^\circ$. W ciągu pierwszych 5 min ciecz rozszerzając się przy ogrzaniu wycieka przez kapilarę — zbiera się ją bibułą filtracyjną. Natychmiast po ustaleniu się temperatury uruchamia się stoper i notuje czas aż do momentu, gdy menisk cieczy w kapilarze zacznie

równomiernie opadać. Wielkość zmierzonego w ten sposób okresu inhibicji jest miarą zawartości w próbce zanieczyszczeń — im większa jest ich ilość, tym dłuższy czas upływa do chwili zapoczątkowania reakcji.

Metoda dylatometryczna jest stosowana do porównawczego określania czystości próbek o wysokiej zawartości procentowej styrenu (powyżej 99,5%).

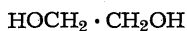
Przy użyciu dylatometru zaopatrzonego w nieco szerszą kapilare (Ø wewn. 2—3 mm) można prześledzić ilościowo przebieg reakcji polimeryzacji w czasie. Opis techniki doświadczalnej oraz aparatury automatycznej rejestracji poziomu menisku cieczy znaleźć można w monografii Boundy-Boyera⁹.

Literatura

1. Frank R. L., Adams C. E.: J. Am. Chem. Soc. **68**, 908 (1946).
2. Boundy R. H., Boyer R. F.: Styrene, Reinhold Co. New York, 1952, str. 132.
3. Pajl J.: Chem. przemysł, **4**, 271 (1954).
4. Massi J. F., Cheyney R. K.: Anal. Chem. **20**, 321 (1948).
5. Blaut E., Hohenstein W., Mark H.: Monomery, tłum. ros. Izd. Inostr. Lit. 1951, str. 160, tom. I.
6. D'Alelio G. F.: A laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins, J. Wiley, New York, 1945, str. 124.
7. Bond G. R.: Anal. Chem. **19**, 390 (1947).
8. Marquardt R. P., Luce E. N.: Anal. Chem. **21**, 1194 (1949).
9. Boundy R. H., Boyer R. F.: Styrene, Reinhold Co. New York, 1952, str. 181.

2. Analiza glikolu etylenowego

Opracował J. Lindeman



c. cz. 62,05

$d_4^{20} = 1,115$

tt. $-12,6^\circ$

tw. $197,8^\circ_{760}$; $105,8^\circ_{20}$

$n_D^{15} = 1,4331$

Glikol etylenowy jest bezbarwną, lepłą, higroskopijną cieczą, bez zapachu o słodkim smaku. Miesza się bez ograniczeń z wodą, alkoholem, acetonem, kwasem octowym, pirydyną i furfurolem. Nie rozpuszcza się w eterze i węglowodorach.

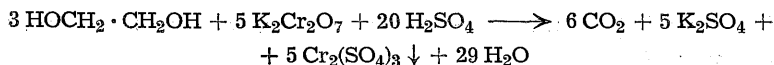
Oznaczanie jakościowe¹

1. W kolbie kulistej umieszcza się 0,5 g nadmanganianu potasu, dodaje 0,5 ml glikolu etylenowego w 10 ml wodnego roztworu węglanu sodu i ogrzewa do wrzenia w ciągu 2—3 min. Zabarwienie roztworu pocho-

dzące od nadmiaru nadmanganianu usuwa się dodając kilka kropel 20—30-proc. nadtlenku wodoru. Po przesączeniu przez bibułę część roztworu zakwasza się kwasem octowym, ogrzewa do wrzenia i dodaje 2—3 krople roztworu chlorku wapnia — wytrąca się biały osad szczawianu wapnia.

Oznaczanie ilościowe

Metoda dwuchromianowa²



Wykonanie. Około 2 g glikolu etylenowego odważa się z dokładnością do 0,0001 g w naczynku wagowym, przenosi do kolby miarowej poj. 250 ml i rozcieńcza wodą do kreski. 25 ml roztworu z kolby odmierza się pipetą do kolby stożkowej poj. 250 ml, dodaje 25 ml roztworu dwuchromianu potasowego (76 g (0,25 mola) dwuchromianu potasu rozpuszcza się na gorąco w 200 ml wody, dodaje 150 ml stęż. cz. kwasu siarkowego i po ochłodzeniu rozcieńcza wodą do objętości 1 l w kolbie miarowej) i 50 ml rozc. kwasu siarkowego (rozcieńczony 30-proc. kwas siarkowy ($d = 1,23$), 83 ml kwasu rozcieńcza się 328 ml wody).

Kolbę zakrywa się małą zlewką, wstawia do wrzącej łaźni wodnej i ogrzewa w ciągu 2 godz. Po ochłodzeniu roztwór z kolby przenosi się do kolby miarowej poj. 500 ml i dopełnia wodą do kreski. Do kolby stożkowej poj. 300 ml odmierza się cylindrem miarowym 20 ml 10-proc. roztworu jodku potasowego, dodaje 20 ml 30-proc. kwasu siarkowego oraz pipetą 50 ml roztworu z kolby miarowej. Po 5 min zawartość kolby rozcieńcza się 100 ml wody destylowanej i miareczkuje wydzielony jod 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego, dodając pod koniec miareczkowania 1 ml roztworu skrobi. Równolegle miareczkuje się ślełą próbę.

Procentową zawartość glikolu etylenowego x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{(v_1 - v_2) \cdot 62,05 \cdot n}{5a}$$

gdzie:

- v_1 — objętość tiosiarczanu zużytego do miareczkowania ślepej próby, ml
- v_2 — objętość tiosiarczanu zużytego do miareczkowania analizowanej próbki, ml
- a — odważka, g.
- n — miano tiosiarczanu.

Inne metody oznaczania. Zawartość glikolu można oznaczyć również metodą nadjodową³ (patrz analiza gliceryny) — 1 mol glikolu zużywa 1 mol kwasu nadjodowego.

Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. W. I. Kuzniecowa. Chemiczeskije reaktivy i preparaty, Goschimizdat, Moskwa 1953, str. 572.
2. Andrianow K. A., Kardaszew D. A.: Prakticzeskije raboty po iskusstwiennym smolam i plastmassam, Goschimizdat, Moskwa 1946, str. 73.
3. Siggia S.: Quantitative Organic Analysis, J. Wiley, New York 1954, str. 16.

3. Analiza gliceryny

Opracował J. Lindeman



c. cz. 92,09

 $d_4^{20} = 1,2613$

tw. 290° (rozkł.)

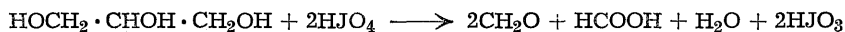
 $n_D^{20} = 1,4755$

Gliceryna jest bezbarwną, lepka, higroskopijną cieczą, bez zapachu, o słodkim smaku. Miesza się z wodą i alkoholem w każdym stosunku, słabiej w eterze (0,25:100). Nie rozpuszcza się w chloroformie i benzenie.

Oznaczanie jakościowe⁴

1. W zlewce rozpuszcza się 0,5 g boraksu w 20 ml wody. Do 5 ml wodnego roztworu boraksu dodaje się 1 kroplę roztworu fenoloftaleiny; roztwór zabarwia się na kolor malinowy. Po dodaniu 1—2 kropli gliceryny zabarwienie znika po ochłodzeniu.

2. W suchej probówce zalewa się ok. 2 g wodorosiarczanu potasowego 0,5 ml badanej gliceryny i ogrzewa. Pojawia się charakterystyczny, drażniący zapach akroleiny.

Oznaczanie ilościowe**A. Metoda nadjodowa¹**

Wykonanie. 0,1000 g próbki odważa się do kolby stożkowej (poj. 500 ml) z doszlifowanym korkiem i dodaje 200 ml roztworu kwasu nadjodowego. (5 g kwasu nadjodowego w 200 ml wody destylowanej, dodaje się 800 ml lod. kwasu octowego. Roztwór przechowuje się w ciemności, w szczelnie zakorkowanej butelce). Równocześnie przygotowuje się ślepą próbę. Roztwory pozostawia się na 1/2 godz, w temperaturze pokojowej. Po dodaniu 20 ml roztworu jodku potasowego uwolniony jod miareczkuje się 0,1 n tiosiarczanem sodowym.

Procentową zawartość gliceryny x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{(v_1 - v_2) n \cdot 92,09 \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot a}$$

gdzie:

- v_1 — objętość tiosiarczanu zużytego na miareczkowanie ślepej próby, ml,
- v_2 — objętość tiosiarczanu zużytego na miareczkowanie badanej próbki, ml,
- a — odważka, g,
- n — miano tiosiarczanu.

B. Metoda dwuchromianowa³



Wykonanie. 2,0000 g gliceryny rozcieńcza się 10 ml wody destylowanej w kolbie miarowej o poj. 250 ml. Roztwór zobojętnia się 30-proc. kwasem octowym rozcieńcza wodą do obj. ok. 50 ml i dodaje świeżo przygotowanego węglanu srebra (przygotowuje się bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia — do 140 ml 0,5-proc. roztworu siarczanu srebra dodaje się 5 ml 1 n węglanu sodowego, osad przemywa się dwukrotnie przez dekantację wodą. Do analizy zużywa się całą porcję w ten sposób przygotowanego węglanu). Kolbę wytrząsa się silnie w ciągu 10 min i wkrapla zasadowy octan ołowiawy aż do chwili, gdy kropla tego odczynnika nie strąci więcej osadu. (Zasadowy octan ołowiawy: 1 l 10-proc. roztworu octanu ołowiawego ogrzewa się do wrzenia ze 100 g tlenku ołowiawego (glejty). Po ostudzeniu roztwór przesącza się. Przechowywać chroniąc przed dostępem dwutlenku węgla). Zawartość kolby dopełnia się wodą do kreski, a następnie dodaje z biurety dodatkowo 0,2 ml wody destylowanej, a następnie 0,15 ml wody na każde 10 ml użytego zasadowego octanu ołowiawego.

Zawartość kolby po wymieszaniu pozostawia się na 10 min i sączy przez suchy sączek. Pierwsze (mętne) 25 ml roztworu odrzuca się, następne klarowne 25 ml odmierza się pipetą do kolby stożkowej, strąca nadmiar soli srebra i ołowiu kilkoma kroplami 30-proc. kwasu siarkowego ($d = 1,23$) i 10-proc. chlorku sodu, a następnie dodaje pipetą 25 ml roztworu dwuchromianu i 50 ml rozc. kwasu siarkowego (dwuchromian potasowy: 25 g dwuchromianu potasowego wysuszonego w temp. 110—120° rozpuszcza się w wodzie destylowanej, dodaje 150 ml stęż. kwasu siarkowego ($d = 1,84$) i rozcieńcza wodą do objętości 1 l w kolbie miarowej; kwas siarkowy: 1 obj. stęż. kwasu siarkowego ($d = 1,84$) rozcieńcza się ostrożnie 2 obj. wody destylowanej).

Kolbę nakrywa się szkiełkiem zegarkowym lub małą zlewką i wstawia do wrzącej łaźni wodnej na przeciąg 2 godz. Po ochłodzeniu zawartość kolby przenosi się do kolby miarowej poj. 500 ml. dopełnia wodą do kreski

i starannie miesza. Z kolby odmierza się 50 ml roztworu do słoika poj. 250 ml z doszlifowanym korkiem, rozcieńcza do obj. 50 ml wodą, dodając 2 g jodku potasowego i 10 ml kwasu siarkowego; po 10 min miareczkuje 0,1 n tiosiarczanem sodowym wobec skrobi. Równolegle przygotowuje się ślepą próbkę.

Procentową zawartość gliceryny x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{(v_1 - v_2) 65,757 \cdot n}{a}$$

v_1 — objętość tiosiarczanu zużytego do miareczkowania ślepej próby, ml,

v_2 — objętość tiosiarczanu zużytego do miareczkowania badanej próbki, ml,

a — odważka, g,

n — miano tiosiarczanu.

C. Oznaczanie areometryczne

W czystych preparatach zawartość gliceryny można szybko oznaczyć z pomiaru ciężaru właściwego areometrem lub dokładniej w piknome-

Tablica III-3

Ciężary właściwe roztworów wodnych w zależności od stężenia (wg PN/C-24004)

Ciężar właściwy w temp. 20° G/cm ³	Zawartość gliceryny %	Ciężar właściwy w temp. 20° G/cm ³	Zawartość gliceryny %
1,26362	100	1,23490	89
1,26105	99	1,23220	88
1,25845	98	1,22955	87
1,25585	97	1,22690	86
1,25330	96	1,22420	85
1,25075	95	1,22155	84
1,24810	94	1,21890	83
1,24545	93	1,21620	82
1,24280	92	1,21355	81
1,24020	91	1,21090	80
1,23755	90		

trze². W tabl. III-3 zestawiono zależność pomiędzy procentową zawartością gliceryny a ciężarem właściwym roztworów wodnych gliceryny w temp. 20°.

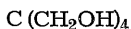
Literatura

1. Pohle W. D., Mehlenbacher V. C., Cook J. N.: Oil and Soap, 22, 115 (1945) ref. Siggia S.: Quantitative Organic Analysis, J. Wiley, New York 1954, str. 16.

2. PN/C-24002. Gliceryna surowa;
PN/C-24004. Gliceryna farmaceutyczna.
3. *Andrianow K. A., Kardaszew D. A.*: Praktyczeskie raboty po iskustwiennym smołam i płastmassam, Goschimizdat. Moskwa 1946, str. 76.
4. Praca zbiorowa pod red. *W. I. Kuzniecowa*: Chimiczieskie rieaktywy i prieparaty, Goschimizdat. Moskwa 1953, str. 278.

4. Analiza pentaerytrytu

Opracował J. Morawiec



c.cz. 136,10

tt. = 253°

Pentaerytryt tworzy bezbarwne kryształy (pryzmaty), dobrze rozpuszczalne w wodzie i w alkoholu. W węglowodorach nie rozpuszcza się. Zazwyczaj jest zanieczyszczony dwupentaerytrytem.

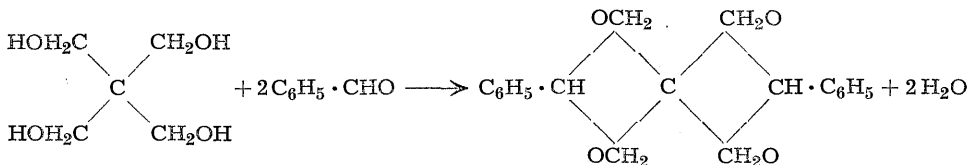
Oznaczanie jakościowe

Temperatura topnienia pentaerytrytu powinna wynosić co najmniej 240°.

0,5 g pentaerytrytu umieszcza się w próbówce i dodaje 5 ml wody destylowanej. Pentaerytryt powinien rozpuścić się całkowicie i dać przezroczysty roztwór.

Oznaczanie ilościowe

Pentaerytryt oznacza się ilościowo wg Krafta ^{1; 2} metodą benzoesową. Oznaczenie oparte jest na reakcji między pentaerytrytem i aldehydem benzoesowym (I):



Wydzielony dwubenzylidenopentaerytryt oznacza się wagowo.

Wykonanie. Odważa się próbkę 0,5—0,7 g z dokładnością 0,0001 g i umieszcza w kolbie stożkowej poj. 100 ml z doszlifowanym korkiem i wkrapla 10 ml wody destylowanej. Zawartość kolby wstrząsa się, aż do całkowitego rozpuszczenia próbki. Następnie wprowadza się 10 ml alkoholu etylowego, 2 ml stęż. kwasu solnego ($d = 1,19$) oraz 2—2,5 ml aldehydu benzoesowego. Po zamknięciu kolbę kilka razy wstrząsa się i zоста-

wia na 24 godz w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Wytrącony krystaliczny osad odsąca się na lejku z dnem porowatym. Krysztaly przemywa się aż do uzyskania odczynu obojętnego przesącza, po czym suszy do stałej wagi w temp. 105—110°.

Procentową zawartość pentaerytrytu x oblicza się², (2) wg wzoru:

$$x = \frac{(b + 0,0377) 0,4359 \cdot 100}{a}$$

gdzie:

- a — odważka, g,
 b — ciężar wydzielonego dwubenzylidenopentaerytrytu, g,
 0,0377 — poprawka na rozpuszczalność,
 0,4359 — mnożnik przeliczeniowy dwubenzylidenopentaerytrytu na pentaerytryt.

U w a g i

1. Wg tej metody można oznaczać zarówno czysty pentaerytryt, jak i zanieczyszczony dwupentaerytrytem i innymi produktami kondensacji.

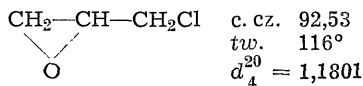
2. W stosowanej mieszaninie wody, alkoholu etylowego i kwasu solnego pewna ilość dwubenzylidenopentaerytrytu ulega rozpuszczeniu. Nieuwzględnienie poprawki na rozpuszczalność (0,0377) daje wyniki za niskie przeciętnie o 2,5%.

L i t e r a t u r a

1. Kraft M.: *Ž. Chim. prom.* **8**, 507 (1931).
2. Adrianow K. A., Kardaszew D. A.: *Praktičeskije raboty po isskustwiennym smolam i plastmassam*, Goschimizdat. Moskwa, 1946.
3. Mležiwa J.: *Chem. Listy*, **48**, 1418 (1954).

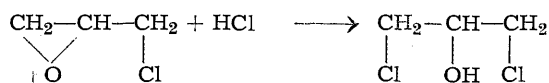
5. Analiza epichlorohydryny gliceryny

Opracował Jan Malczewski



Epichlorohydryna jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu. Rozpuszcza się w alkoholach, ketonach, eterach, estrach i w chlorowanych węglowodorach aromatycznych. Zmieszana z wodą tworzy w temp. 20° dwie warstwy, dolna — zawiera 98,53%, górna 6,58% epichlorohydryny.

Produkt techniczny zawiera 98% epichlorohydryny oraz nieznaczne ilości wody (ok. 0,2%) i inne zanieczyszczenia. Przy pracy z epichlorohydryną należy zachować wszelkie środki ostrożności ze względu na jej toksyczne działanie.

Oznaczanie ilościowe ¹

Do kolby kulistej poj. 250 ml ze szlifem wlewa się 25 ml 0,2 n roztworu kwasu solnego w pirydynie (1), odważa w ampułce 0,4000—0,8000 g epichlorohydryny gliceryny i wrzuca do kolby. Po rozbiciu ampułki przecikiem szklanym zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia (115—120°) pod chłodnicą powietrzną na łaźni glicerynowej przez 30 min (2). Po ostygnięciu roztworu chłodnicę i szlif spłukuje się ok. 40 ml destylowanej wody, dodaje 6 kropli roztworu fenoloftaleiny i miareczkuje 0,1 n NaOH do trwałego różowego zabarwienia roztworu. Równolegle przeprowadza się ślepą próbę (3).

Procentową zawartość epichlorohydryny x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{(v_2 - v_1) \cdot 100 \cdot 0,9253}{a}$$

gdzie:

- v_1 — objętość 0,1 n wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania próbki badanej, ml,
- v_2 — objętość 0,1 n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania ślepej próbki, ml,
- a — odważka, g.

U w a g i

1. 0,2 n roztwór kwasu solnego w pirydynie otrzymuje się przez dodanie 17 ml czystego ($d = 1,18$) kwasu solnego do 1 l suchej pirydyny i dokładne wymieszanie.

2. W przypadku ściemnienia próbki w czasie ogrzewania oznaczenie należy powtórzyć zmniejszając odważkę próbki lub zwiększając ilość 0,2 n roztworu chlorowodoru w pirydynie.

3. Metoda jest ogólna i może być stosowana do ilościowego oznaczenia innych związków epoksydowych. Stosowana jest również powszechnie do oznaczenia zawartości grup epoksydowych w żywicach epoksydowych. Przy oznaczaniu grup epoksydowych w żywicach zwiększa się odważkę do 1—3 g; przy obliczaniu współczynnik wynosi 0,5707.

Metody analizy

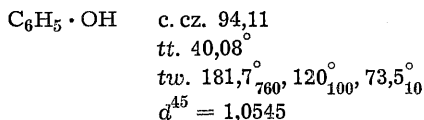
Oznaczenie epichlorohydryny można przeprowadzić przy pomocy siarczynu sodowego ³. W celu oznaczenia związków epoksydowych oraz grup epoksydowych stosuje się roztwory chlorowodoru w dioksanie i w innych rozpuszczalnikach ¹.

Literatura

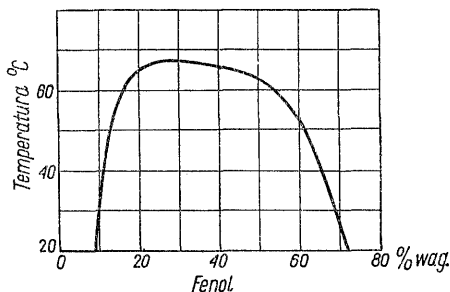
1. Kline G. M.: Analytical Chemistry of Polymers, High Polymers, t. XII Cz. I. Interscience Publishing. New York 1959, str. 124.
2. Paguin A. M.: Epoxydverbindungen und Epoxydharze, Springer-Verlag. Berlin 1958, str. 136, 746.
3. Swan J. D.: Anal. Chem. 26, 878 (1954).

6. Analiza fenolu

Opracował J. Kośmider



Fenol krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł, zabarwiających się z czasem na czerwono. Ma charakterystyczny zapach, silne własności trujące; nagryza naskórek. Zawartość niewielkich ilości wody powoduje znaczne obniżenie temperatury krzepnięcia fenolu, 1% wody obniża temp. krzepnięcia do $36,9^\circ$, 2% do $33,2^\circ$. W temp. 20° nasycony roztwór wodny zawiera 8,36% fenolu (rys. III-5).



Rys. III-5. Rozpuszczalność fenolu w wodzie

Miarą czystości fenolu jest temperatura krzepnięcia. Według Polskiej Normy¹ zależnie od najniższej dopuszczalnej temperatury krzepnięcia rozróżnia się 4 gatunki fenolu, oznaczane jako: Specjalny 39,5, 39,5, 38,0 i 35,0. W gatunkach „spc 39,5 i 39,5” zawartość wody oznaczana metodą ksylenową, może wynosić najwyżej 0,3%. Oba gatunki fenolu muszą wykazywać całkowitą, bez opalescencji, rozpuszczalność w wodzie. Dla gatunków gorszych dopuszczalna jest słaba opalescencja.

Rozpuszczalność fenolu w wodzie oznacza się przez wytrząsanie ok. 10 g fenolu w 150 ml wody w ciągu 1 min. Fenol gatunku spc 39,5 musi wykazywać również całkowitą, bez opalescencji, rozpuszczalność w 2 n NaOH, oznaczaną w identyczny sposób jak rozpuszczalność w wodzie. Dla tego

gatunku fenolu w normie¹ ustalono także pozostałość po odparowaniu na najwyżej 0,03% i zawartość siarki całkowitej najwyżej 0,03%. Zawartość siarki całkowitej oznacza się przez spalenie próbki fenolu w kwarcowej lub szklanej rurze do spalań w nadmiarze powietrza i absorpcję gazów w 5-proc. roztworze nadtlenku wodoru. Siarka i jej związki utleniają się w warunkach oznaczenia ilościowo do kwasu siarkowego, który oznacza się przez miareczkowanie roztworem węgla sodowego.

Oznaczanie temperatury krzepnięcia

Pomiar temperatury krzepnięcia fenolu przeprowadza się w probówce szklanej o średnicy 25 mm osadzonej za pomocą korka w probówce o średnicy dwukrotnie większej. Próbkę fenolu odwadnia się przez 2—3-krotne ogrzanie do temp. 180°. 30—40 g tak przygotowanego fenolu po ogrzaniu do temperatury 45—50° umieszcza się w probówce i zamyka korkiem z tak osadzonym termometrem, aby zbiornik z rtęcią znajdował się na wysokości połowy słupa cieczy. W czasie stygnięcia fenolu naczynie należy wstrząsać. Za temperaturę krzepnięcia przyjmuje się najwyższą temperaturę zaobserwowaną w czasie krystalizacji.

Oznaczanie jakościowe

Wodny roztwór fenolu z kilkoma kroplami rozc. chlorku żelazowego daje intensywne fioletowe zabarwienie.

Oznaczanie ilościowe

Metoda jodometryczna



Podstawienie bromem następuje w położeniach *orto* i *para* w stosunku do grupy wodorotlenowej. Nadmiar bromu oznacza się zwykle przez dodanie jodku potasu i odmiareczkowanie tiosiarczanem wydzielonego jodu. W metodzie bromometrycznej² nadmiar bromu oznacza się bezpośrednio przy pomocy kwasu arsenawego. Ze względu na małą trwałość wodnych roztworów bromu, do bromowania używa się mieszaniny bromku potasu i bromianu potasu, która po zakwaszeniu wydziela wolny brom³:



Wykonanie oznaczenia. Ok. 1 g odważonego z dokładnością do 0,0001 g fenolu rozpuszcza się w wodzie, przenosi do kolby miarowej poj. 500 ml

i rozcieńcza wodą do kreski. 10 ml tak przygotowanego roztworu umieszcza się w kolbie stożkowej poj. 300 ml z doszlifowanym korkiem i dodaje 25 ml 0,1 n roztworu bromku-bromianu potasu.

0,1 n roztwór bromku-bromianu otrzymuje się przez rozpuszczenie 9,9180 g KBr i 2,7836 g KBrO₃ w 1 l wody. Następnie dodaje się 5 ml stęż. kwasu solnego, kolbę zamyka korkiem, wstrząsa i pozostawia w spokoju w temp. pokojowej na przeciąg 10—15 min. Następnie dodaje się 10 ml 10-proc. roztworu jodku potasu, zawartość kolby miesza i po kilku minutach wydzielony jod miareczkuje 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego. Pod koniec miareczkowania dodaje się skrobi. Równocześnie wykonuje się ślepą próbę biorąc do oznaczenia zamiast analizowanego roztworu 10 ml wody destylowanej.

Procentową zawartość fenolu x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{(v_1 - v_2) \cdot 0,001568 \cdot 5000}{a}$$

gdzie:

- v_1 — objętość ściśle 0,1 n tiosiarczanu zużytego do zmiareczkowania ślepej próby, ml,
- v_2 — objętość ściśle 0,1 n tiosiarczanu zużytego do zmiareczkowania nadmiaru jodu, ml,
- a — odważka próbki, g,
(0,001568 g fenolu odpowiada 1 ml 0,1 n tiosiarczanu).

Inne metody ilościowego oznaczania fenolu

Oprócz metod jodometrycznych do oznaczania fenolu, zwłaszcza w małych ilościach, stosowane są metody kolorymetryczne. Bach⁴ opracował metodę kolorymetrycznego oznaczania fenolu na podstawie reakcji barwnej z odczynnikiem Millona w obecności stęż. kwasu azotowego. Inna prosta metoda kolorymetrycznego oznaczania fenolu, jak również *o*- i *m*-krezolu polega na sprzęganiu ze zdwuazowaną *p*-nitroaniliną, w wyniku którego powstają czerwono zabarwione związki⁵.

Wszystkie opisane powyżej metody ilościowego oznaczania fenolu zawodzą w przypadku obecności w analizowanej mieszaninie krezoli i ksylenoli. Metodę ilościowego oznaczania fenolu w mieszaninie krezoli opracowali Fox i Barker⁶. W metodzie tej analizowaną substancję poddaje się wielokrotnej destylacji, oznaczają gęstość frakcji fenolowej i wytrąca trójbromofenol przy pomocy wody bromowej.

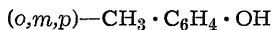
Literatura

1. PN-53/C-97020. Produkty węglowod. Fenol.
2. Poethke W.: *Pharmazie*, 3, 69 (1948).

3. Koppeschaar W. F.: Z. anal. Chem. **15**, 232 (1876).
4. Bach H.: Z. anal. Chem. **50**, 736 (1911).
5. Hilpert S., Gille R.: Angew. Chem. **47**, 326 (1933).
6. Fox J. J., Barker M. F.: J. Soc. Chem. Ind. **37**, 265 (1918).

7. Analiza trójkrezolu

Opracował J. Kośmider



c. cz. 108,13

$d^{20} = 1,030 - 1,050$

Nazwa trójkrezol przyjęła się dla krezolu technicznego, otrzymywanego przez destylację smoły węglowej i będącego mieszaniną *o*-, *m*- i *p*-krezolu. Jest to oleista ciecz o charakterystycznym, intensywnym zapachu. Świeżo przedestylowany trójkrezol jest bezbarwny, szybko jednak ciemnieje, przybierając zabarwienie ciemnobrunatne.

Własności fizyczne poszczególnych izomerów zestawiono w tabl. III-4. *o*-Krezol oddziela się od pozostałych izomerów przez destylację, natomiast rozdzielenie w ten sam sposób *p*- i *m*-krezolu jest niemożliwe ze względu

Tablica III-4

	d^{20}	Rozpuszczalność w wodzie w temp. 40° % obj.	<i>tt.</i> °C	<i>tw.</i> °C
<i>o</i> -Krezol	1,0465	3	31	191
<i>m</i> -Krezol	1,0336	2,5	12	202,5
<i>p</i> -Krezol	1,0347	2,3	35	202

na bardzo małą różnicę temperatur wrzenia. Rozdzielenie metodami chemicznymi jest kłopotliwe i kosztowne. Trójkrezol zawiera przeważającą ilość izomerów *meta* i *para*, niewielkie ilości izomeru *orto* oraz ślady fenolu, ksylenoli i olejów obojętnych.

O wartości trójkrezolu w zastosowaniu do syntezy żywic decyduje zawartość trójfunkcyjnego *m*-krezolu. Według polskiej Normy¹ w zależności od zawartości *m*-krezolu rozróżnia się 3 gatunki trójkrezolu, oznaczane liczbami 30, 36 i 46. Liczby odpowiadają najniższej, dopuszczalnej dla danego gatunku, zawartości *m*-krezolu (w procentach wagowych). Podczas destylacji trójkrezol gatunku 30 powinien zacząć wrzeć w temperaturze nie niższej niż 190°, a co najmniej 95% produktu powinno przedestylować do temp. 203°. Dla gatunku 36 temperatury te powinny wynosić odpowiednio: 192° i 206°, dla gatunku 46—194° i 208°.

Oznaczanie jakościowe

Podobnie jak fenol, krezole dają z chlorkiem żelazowym charakterystyczne reakcje barwne. Po dodaniu do wodnego roztworu o-krezolu bardzo rozcieńczonego chlorku żelazowego pojawia się zabarwienie ciemnofioletowe, szybko przechodzące w barwę zieloną, a następnie w brudno-żółtą. *p*-Krezol daje w tych warunkach trwałe zabarwienie niebieskie, *m*-krezol czerwono-fioletowe.

Oznaczanie ilościowe

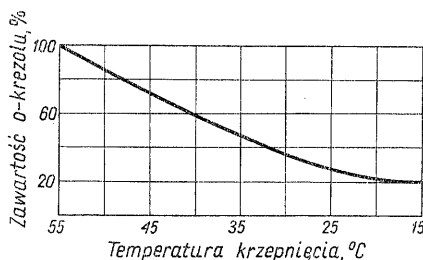
Czyste izomery krezoli można oznaczać metodami jodometrycznymi (patrz oznaczanie ilościowe fenolu) lub odpowiednimi metodami kolorymetrycznymi. Konieczność wykonywania tego rodzaju analiz zdarza się jednak w pracowni tworzyw sztucznych bardzo rzadko, podstawowe natomiast znaczenie ma oznaczanie ilościowe krezoli w mieszaninie izomerów.

Oznaczanie o-krezolu wg Pottera i Williamsa²

Oznaczenie polega na pomiarze temperatury krzepnięcia związku addycyjnego o-krezolu z cyneolem.

Wykonanie oznaczenia. Do oznaczenia służy probówka długości ok. 130 mm i średnicy 20 mm z umieszczonym w niej termometrem z podziałką co $0,1^{\circ}$ i szklanym mieszadełkiem. Probówkę umieszcza się w drugiej, szerszej probówce o średnicy ok. 30 mm i długości 150 mm, służącej jako łaźnia powietrzna. Do probówki wewnętrznej wprowadza się 2,8 g badanego krezolu oraz 4 g cyneolu. Używany do oznaczenia cyneol powinien mieć *tw.* $175,5$ — $177,4^{\circ}$ i *tk.* $+1^{\circ}$. Probówki umieszcza

Rys. III-6. Temperatura krzepnięcia związku o-krezolu i cyneolu w zależności od zawartości o-krezolu



się w łaźni wodnej, ogrzewa aż do całkowitego stopienia zawartości i oznacza temperaturę krzepnięcia. Temperatura krzepnięcia czystego związku o-krezolu i cyneolu wynosi $55,7^{\circ}$ i obniża się wraz ze zmniejszającą się zawartością o-krezolu.

Wynik odczytuje się z wykresu (rys. III-6), przedstawiającego zależność temperatury krzepnięcia mieszaniny od zawartości o-krezolu w analizowanej próbce. Jak widać z wykresu, dla temperatur krzepnięcia poniżej 20° dokładność oznaczenia jest niezadowalająca. Z tego względu, w przypadku analizowania substancji zawierającej niewielką ilość o-krezolu, należy wykonać na wstępie orientacyjne oznaczenie temperatury krzepnięcia i jeśli wynosi ona mniej niż 20° dodać do próbki niewielką, ściśle odważoną ilość czystego o-krezolu.

Oznaczanie sumy o- i m-krezolu

Sage i Fleck³ opracowali metodę oznaczenia sumy o- i m-krezolu, polegającą na tym, że w określonych warunkach o- i m-krezol kondensują z formaldehydem tworząc żywicę, a mniej reaktywny p-krezol pozostaje w roztworze.

Wykonanie oznaczenia. W kolbie miarowej poj. 500 ml umieszcza się odważone z dokładnością do 0,0001 g 3—4 g mieszaniny krezoli i uzupełnia do kreski 10-proc. roztworem wodorotlenku sodowego 10 ml roztworu zadaje się w kolbie stożkowej poj. 100 ml, 5 ml wody i 5 ml 40-proc. formaliny, a następnie dokładnie przez 5 min ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej.

Po ostudzeniu dodaje się 20 ml stęż. kwasu solnego, energicznie miesza i pozostawia na 2 godz w temperaturze pokojowej. Następnie odsącza się żywicę na sączku Goocha, przemywa zimną wodą i suszy w ciągu 1 godz w temp. 98—100°, a poza tym w eksykatorze nad stęż. kwasem siarkowym. Sumę o- i m-krezolu otrzymuje się przez pomnożenie ciężaru otrzymanej żywicy przez 0,752.

Oznaczenie m-krezolu metodą Raschiga⁴

Metoda polega na wagowym oznaczeniu 2,4,6-trójnitro-m-krezolu, otrzymanego przez nitrowanie badanej próbki w specjalnych warunkach. o- i p-Krezol w tych warunkach ulegają całkowitemu utlenieniu. Według Polskiej Normy⁵ metodę tę stosuje się do oznaczania zawartości m-krezolu w produktach węglpochodnych zawierających m-krezol w ilości większej niż 40%. W przypadku analizy produktów o niższej zawartości m-krezolu do badanej próbki należy dodać odpowiednią ilość czystego m-krezolu. Metoda nie daje dokładnych wyników również w przypadku wysokich (powyżej 60%) zawartości m-krezolu i w przypadku obecności w próbce fenolu (1).

Wykonanie oznaczenia. 10 g badanego produktu odważonego na wadze analitycznej umieszcza się w kolbie stożkowej poj. 1000 ml, dodaje 15 ml stęż. kwasu siarkowego ($d = 1,84$) i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 1 godz. Po oziębieniu zawartości kolby do temperatury pokojowej dodaje się 90 ml kwasu azotowego ($d = 1,4$) i wstrząsa aż do zapoczątkowania burzliwej reakcji, połączonej z wydzielaniem się tlenków azotu (czynności te należy wykonać pod wyciągiem). Po ukończeniu reakcji i ostudzeniu zawartości kolby do temperatury otoczenia dodaje się 80 ml wody destylowanej, wlewając ją ostrożnie po ściankach kolby i pozostawia na 2 godz. Wytrącony krystaliczny osad odsącza się przez uprzednio wysuszony i zważony tygiel Goocha i przemywa małymi porcjami 100 ml wody destylowanej, użytej poprzednio do wypłukania osadu z kolby. Przemyty osad suszy się do stałego ciężaru w temp. 80—90° i waży.

Czystość otrzymanego trójnitro-*m*-krezolu sprawdza się przez oznaczenie temperatury topnienia, która nie powinna być niższa od 105° (2).

Procentową zawartość *m*-krezolu x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{b \cdot 100}{a \cdot 1,74}$$

gdzie:

b — ciężar trójnitro-*m*-krezolu, g,

a — odważka próbki, w g,

1,74 — doświadczalny współczynnik Raschiga.

U w a g i

1. Fenol nitruje się w warunkach oznaczenia tworząc kwas pikrynowy. Quist⁶ wprowadził zmiany w metodzie Raschiga, pozwalające na równoczesne oznaczanie fenolu i *m*-krezolu przez wymywanie w odpowiedni sposób kwasu pikrynowego wodą.

2. Należy zachować ostrożność, trójnitro-*m*-krezol jest materiałem wybuchowym. Ogrzany do temp. 150° wybucha.

Oznaczanie *m*-krezolu metodą jodometryczną

Ditz i Cedivoda⁷ opracowali metodę ilościowego oznaczania *m*-krezolu opartą na tym, że w reakcji z bromem *m*-krezol daje trójbromopochodną, a *o*- i *p*-krezol dwubromopochodną.

Wykonanie oznaczenia. Do kolby miarowej poj. 250 ml odważa się z dokładnością 0,0001 g trójkrezolu, dodaje 100 ml 1-proc. roztworu wodorotlenku sodowego i po całkowitym rozpuszczeniu dopełnia do kreski wodą destylowaną. 10 ml tak przygotowanego roztworu umieszcza się w kolbie stożkowej z doszlifowanym korkiem, dodaje 50 ml 0,1 n roz-

tworu bromku i bromianu potasu (przygotowanie roztworu — patrz jodometryczne oznaczenie fenolu) i 5 ml stęż. kwasu solnego. Mieszaninę wstrząsa się energicznie przez 1 min, dodaje 10 ml 10-proc. roztworu jodku potasu i odstawia na 1 godz. Następnie wydzielony jod odmiareczkowuje się 0,1 n roztworem tiosiarcznanu sodu, dodając pod koniec miareczkowania skrobi. Równolegle wykonuje się ślepą próbę, biorąc zamiast analizowanego roztworu 10 ml wody destylowanej.

Procentową zawartość *m*-krezolu *x* oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{(v_1 - v_2) \cdot 13,5}{g} - 200$$

gdzie:

- v_1 — objętość ściśle 0,1 n tiosiarcznanu sodu zużytego do zmiareczkowania ślepej próby, ml,
- v_2 — objętość ściśle 0,1 n tiosiarcznanu sodu zużytego do zmiareczkowania nadmiaru jodu, ml,
- g — odważka, g.

Literatura

1. PN-55/C-97024. Produkty węglpochodne. Trójkrezol.
2. Potter F. M., Williams H. B.: J. Soc. Chem. Ind. 51, 59 (1932).
3. Sage C. E., Fleck H. R.: Z. anal. Chem. 94, 372 (1933).
4. Raschig F.: Z. angew. Chem. 13, 760 (1900).
5. PN-54/C-97068. Produkty węglpochodne. Oznaczenie metakrezolu.
6. Quist W.: Z. anal. Chem. 65, 289 (1924); 68, 257 (1926).
7. Ditz H., Cedivoda F.: Z. angew. Chem. 12, 873 (1899); 12, 897 (1899); 13, 1050 (1900).

8. Analiza formaliny

Opracował J. Kośmider

HCHO

c. cz 30,03

tw. -19°

Formalina jest roztworem wodnym aldehydu mrówkowego w wodzie. Aldehyd mrówkowy jest gazem bardzo łatwo rozpuszczalnym w wodzie, o charakterystycznym ostrym zapachu.

Według polskiej Normy¹ zależnie od zawartości aldehydu mrówkowego rozróżnia się dwa rodzaje formaliny 30- i 36-procentową, co oznacza stężenie w gramach na 100 ml roztworu (np. 30-proc. formalina zawiera 30 g aldehydu w 100 ml roztworu). Podczas przechowywania, zwłaszcza w niskiej temperaturze, formalina mętnieje wskutek wytrącania się polimerów formaldehydu. Obecność zawiesiny, a nawet osadu polimeru, nie wyklucza możliwości zastosowania formaliny do syntezy związków wielkocząsteczkowych, jeżeli osad znika przy ogrzaniu roz-

tworu do temp. 25° w ciągu najdłużej 4 godz. Roztwory handlowe stabilizowane są metanolem i zawierają od 4% metanolu w formalinie 30-procentowej do 12% w formalinie 36-procentowej. Techniczna formalina zawiera ślady kwasów organicznych, głównie kwasu mrówkowego, nie więcej niż 0,15 g w 100 ml roztworu.

Oznaczanie jakościowe

1. Reakcja z rezorcyną. 2 ml badanego roztworu miesza się z 2 ml ok. 1-proc. roztworu rezorcyny i podwarstwa 2 ml stęż. H_2SO_4 . W obecności formaldehydu na granicy warstw powstaje biały osad, a poniżej pojawia się fioletowoczerwone zabarwienie. Inne aldehydy dają także osad z rezorcyną ale bez charakterystycznego fioletowego zabarwienia, np. aldehyd octowy daje zabarwienie ciemnozielone.

2. Reakcja z fenylohydrazyną i nitroprusydkiem sodowym. W badanej cieczy rozpuszcza się ok. 0,1 g chlorowodoru fenylohydrazyny, dodaje 2—4 kropli 5—10-proc. roztworu nitroprusydku sodowego i 15 kropli 15-proc. roztworu NaOH . W razie obecności aldehydu mrówkowego występuje natychmiast zabarwienie niebieskie lub niebieskozielone.

Oznaczanie ilościowe

1. Metoda siarczynowa²



Odmiareczkowanie wydzielonego NaOH pozwala na obliczenie zawartości formaldehydu w analizowanej formalinie.

Wykonanie oznaczenia. W kolbie stożkowej poj. 300 ml umieszcza się 50 ml świeżo sporządzonego roztworu siarczynu sodowego, zawierającego 25 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 100 ml wody. Następnie dodaje się odmierzone pipetą 3 ml analizowanej formaliny (1). Powstały w reakcji ług po dodaniu 3—4 kropli 0,1-proc. roztworu alkoholowego fenoloftaleiny miareczkuje się 1 n kwasem solnym.

Zawartość formaldehydu x w g na 100 ml roztworu oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{v \cdot 100 \cdot 0,03}{3}$$

gdzie v — objętość 1 n HCl zużytego do miareczkowania, ml, 0,03 g CH_2O odpowiada 1 ml 1 n HCl .

Dla zwiększenia dokładności oznaczenia należy uwzględnić zawartość kwasów w formalinie i powstawanie wodorotlenku sodowego wskutek hydrolizy siarczynu sodowego.

Kwasowość oznacza się przez miareczkowanie 10 ml analizowanej formaliny 0,1 n NaOH wobec fenoloftaleiny.

Zawartość kwasów organicznych x_1 (w g/100 ml) w przeliczeniu na kwas mrówkowy oblicza się wg wzoru

$$x_1 = 0,046 \cdot v$$

gdzie v — objętość ściśle 0,1 n NaOH zużytego do zmiareczkowania, ml, 0,0046 g HCOOH odpowiada 1 ml 0,1 n NaOH.

Poprawkę na hydrolizę siarczynu sodowego określa się przez miareczkowanie 1 n roztworem HCl 50 ml roztworu siarczynu użytego do oznaczenia, rozcieńczonego ilością wody odpowiadającą objętości 1 n HCl, użytego do miareczkowania w oznaczeniu.

Po uwzględnieniu obu poprawek wzór na zawartość formaldehydu w analizowanej formalinie x (w g/100 ml) przybiera postać następującą:

$$x = \frac{(v + a - b) \cdot 100 \cdot 0,03}{3}$$

gdzie:

- a — zawartość kwasów w formalinie w przeliczeniu na 1 n HCl i 3 ml formaliny,
- b — objętość 1 n HCl zużytego do miareczkowania siarczynu sodowego, ml.

U w a g i

1. Dokładne odmierzenie tak niewielkiej objętości roztworu wymaga użycia starannie sprawdzonej i skalibrowanej pipety. Dogodniejsze jest pobieranie do analizy większej ilości rozcieńczonego roztworu, np. 10 ml roztworu z kolby miarowej poj. 100 ml, w której rozcieńczono 30 ml analizowanej formaliny. Odważenie próbki do analizy na wadze analitycznej zapewnia większą dokładność wyniku, ale obliczenie zawartości formaldehydu w g na 100 ml roztworu wymaga wówczas dodatkowego oznaczenia gęstości formaliny.

Uwaga ta odnosi się również do poniżej opisanych metod ilościowego oznaczania formaldehydu.

2. Metoda utleniania³

Oznaczenie polega na utlenieniu formaldehydu do kwasu mrówkowego przy użyciu nadtlenu wodoru w środowisku zasadowym



Wykonanie oznaczenia. W kolbie stożkowej poj. 300 ml umieszcza się 3 ml analizowanej formaliny, dodaje 50 ml 1 n roztworu NaOH, a następnie ostrożnie przy użyciu pipety wkrapla się 50 ml 4—5-proc. roztworu wodnego H_2O_2 . Zawartość kolby należy w czasie wkrapiania lekko mieszać, aby uniknąć rozlania burzącego się płynu. Po 10 min zawartość

kolby ogrzewa się do temp. 60° i po ochłodzeniu miareczkuje wobec fenoloftaleiny 1 n kwasem solnym.

Zawartość formaldehydu x (w g/100 ml) oblicza się wg wzoru

$$x = 50 - v - 0,793 \cdot x_1$$

gdzie:

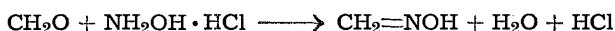
- v — objętość ściśle 1N HCl zużytego do miareczkowania (1), ml,
- x — zawartość kwasów w formalinie (patrz oznaczenie poprzednie),
- 0,793 — mnożnik przeliczeniowy kwasu mrówkowego na kwas solny.

U w a g i

1. Objętość v należy zwiększyć o liczbę ml 1 n wodorotlenku sodowego potrzebnego do zobojętnienia wobec fenoloftaleiny 50 ml użytego do oznaczenia nadtlenu wodoru.

3. Metoda hydroksyloaminowa^{4,5}

Oznaczenie oparte na tworzeniu oksymu w reakcji między chlorowodorkiem hydroksyloaminy i formaldehydem



Wydzielony kwas solny odmiareczkuje się wodorotlenkiem potasowym. Metoda ta daje wyniki dokładniejsze od obu poprzednio opisanych w przypadku oznaczania formaldehydu w obecności fenoli i żywic.

Wykonanie oznaczenia. W kolbie stożkowej poj. 300 ml umieszcza się 3 ml analizowanej formaliny i 3 g chlorowodorku hydroksyloaminy w 50 ml wody. Mieszaninę pozostawia się w zamkniętej kolbie w temp. pokojowej na 1 godz. Następnie po dodaniu 2—3 kropli oranżu metylowego miareczkuje się 1 n roztworem KOH. Równolegle wykonuje się ślełą próbę z roztworem 3 g chlorowodorku hydroksyloaminy w 50 ml wody.

Zawartość formaldehydu x (w g/100 ml) oblicza się wg wzoru:

$$x = v - a$$

gdzie:

- v — objętość ściśle 1n KOH zużytego do miareczkowania ml,
- a — jak wyżej w ślepej próbie.

Inne metody ilościowego oznaczania formaldehydu

Metoda jodometryczna⁶ polega na utlenieniu formaldehydu do kwasu mrówkowego przy użyciu roztworu jodu w jodku potasu w środowisku zasadowym. Nie przereagowany jod odmiareczkuje się tiosiarczanem sodowym.

Metoda amoniakalna^{7, 8} oparta jest na tworzeniu się sześciometylenoczteroaminy w reakcji formaldehydu z amoniakiem i alkacymetrycznym oznaczaniu nie przereagowanego amoniaku.

Metoda cyjanohydrynowa^{9, 10} polega na reakcji aldehydu mrówkowego z cyjankiem potasowym w środowisku kwaśnym, przy czym tworzy się nityryl kwasu glikolowego. Nadmiar cyjanowodoru odmiareczkowuje się argentometrycznie lub merkurometrycznie. Opracowano modyfikację tej metody¹¹ z jodometrycznym oznaczeniem nie przereagowanego cyjanku, pozwalającą na oznaczanie formaldehydu w obecności znacznych ilości innych aldehydów i ketonów.

Kondensacja z dimedonem^{12, 13}. Oznaczenie oparte na reakcji formaldehydu z dimedonem z utworzeniem krystalicznego osadu, który waży się lub po rozpuszczeniu w alkoholu odmiareczkowuje ługiem. Metoda ta pozwala na oznaczanie obok siebie aldehydów mrówkowego i octowego.

Metoda rtęciowa¹⁴. W reakcji formaldehydu z odczynnikiem Nesslera w środowisku zasadowym wydziela się rtęć, którą można oznaczyć jodometrycznie. Metoda nadaje się do oznaczania niewielkich ilości formaldehydu, a także do oznaczania formaldehydu w obecności sześciometylenoczteroaminy¹⁵.

Metoda kolorymetryczna¹⁶. Formaldehyd z roztworem morfiny w kwasie siarkowym daje reakcję barwną, przy czym intensywność zabarwienia zależy od zawartości formaldehydu w analizowanej formalinie. Analizę wykonuje się przez porównanie zabarwienia próbki z odpowiednio przygotowanym roztworem wzorcowym.

Metoda manganometryczna¹⁷. Oznaczenie formaldehydu przez miareczkowanie nadmanganianem w środowisku zasadowym. Równocześnie ulega utlenieniu alkohol metylowy. Dodatkowe oznaczenie formaldehydu inną metodą pozwala na określenie zawartości alkoholu metylowego w analizowanej formalinie.

Pomiar stałej dielektrycznej¹⁸. Metoda polega na pomiarze stałej dielektrycznej i oznaczeniu gęstości analizowanej formaliny. Na podstawie tych dwóch wielkości z wykresu odczytuje się zawartość metanolu i formaldehydu w roztworze. Przed pomiarem stałej dielektrycznej należy usunąć z formaliny kwasy przy pomocy wymiennicza jonowego (anionitu).

Oznaczanie zawartości metanolu

Niekiedy dla określenia przydatności formaliny do wykonania preparatu konieczne jest oznaczenie ilościowe metanolu. Niektóre z opisanych

powyżej metod analitycznych pozwalają na równoczesne oznaczenie metanolu i formaldehydu (metoda manganometryczna i pomiar stałej dielektrycznej). Najprostszym sposobem określenia zawartości metanolu jest oznaczenie na wadze Westphala-Mohra ciężaru właściwego analizowanej formaliny. Znając ciężar właściwy roztworu i stężenie formaldehydu można, korzystając z tablic Auerbacha i Dittmara¹, określić procentową zawartość metanolu.

Opracowano szereg chemicznych metod oznaczania zawartości metanolu w formalinie. Według Blanka i Finkenbeinera¹⁹ dużą dokładnością odznacza się metoda utleniania metanolu przy pomocy mieszaniny chromowej. Zarówno metanol, jak i formaldehyd utleniają się do dwutlenku węgla i wody. Znając oznaczoną innymi metodami zawartość formaldehydu, po jodometrycznym oznaczeniu nie przereagowanego kwasu chromowego można obliczyć zawartość metanolu.

Homer²⁰ opisuje metodę polegającą na związaniu formaldehydu przy pomocy nadmiaru amoniaku a następnie oddestylowaniu metanolu wraz z wodą i nie przereagowanym amoniakiem. Otrzymany roztwór po zakwaszeniu destyluje się ponownie, a przez oznaczenie gęstości destylatu określa się ilość alkoholu metylowego w analizowanej formalinie.

Opracowano szereg innych metod ilościowego oznaczania metanolu i formaldehydu w obecności różnych domieszek i zanieczyszczeń, nie znalazły one jednak tak powszechnego zastosowania jak wymienione powyżej, a zwłaszcza trzy opisane szczegółowo.

Literatura

1. PKN/C-88000. Formalina syntetyczna techniczna.
2. Lemme G.: Chem. Ztg. **27**, 896 (1903).
3. Blank O., Finkenbeiner H.: Ber. **31**, 2979 (1898), **32**, 2141 (1899); Z. anal. Chem. **44**, 13 (1905).
4. Brochet A., Cambier R.: Compt rend. **120**, 449 (1895); Z. anal. Chem. **34**, 623 (1895).
5. Lockemann G., Croner F.: Z. anal. Chem. **54**, 22 (1915).
6. Romijn G.: Z. anal. Chem. **36**, 19 (1877), **39**, 19 (1900).
7. Legler L.: Ber. **16**, 1333 (1883).
8. Smith B. H.: J. Am. Chem. Soc. **25**, 1028 (1903).
9. Romijn G.: Z. anal. Chem. **36**, 18 (1877).
10. Pfeihl R., Schroth G.: Z. anal. Chem. **134**, 333 (1952).
11. Schulek E.: Ber. **58**, 732 (1925).
12. Vorländer D.: Z. anal. Chem. **77**, 321 (1929).
13. Ionescu M. V., Bodea C.: Bull. Soc. Chim. **47**, 1408 (1930).
14. Bougault J., Gros R.: J. Pharm. **26**, 5 (1922).
15. Büchi J.: Pharm. Acta Helv. **13**, 132 (1938).
16. Stamm H.: Angew. Chem. **47**, 791 (1934).
17. Bonner F.: J. Am. Chem. Soc. **27**, 601 (1905).
18. Oehme F.: Kunststoffe **49**, 226 (1959).

19. Blank O., Finkenbeiner H.: Ber. **31**, 2979 (1898), **32**, 2141 (1899).
20. Homer H. W.: J. Soc. Chem. Ind. **60**, 213 (1941).
21. Bauer K. H.: Analiza związków organicznych (tłum. z niem.) Warszawa PWT. 1957.
22. Walker J. F.: Formaldehyde, New York American Chemical Society Monograph Series 1953 (tłum. ros. Moskwa Goschimizdat 1957).

9. Analiza aldehydu octowego

Opracował J. Kośmider

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$

c. cz. — 44,05

tt. — 123°

tw. + 20°

d^{20}_4 — 0,805

Aldehyd octowy jest łatwo lotną, bezbarwną cieczą o drażniącym zapachu. Z wodą miesza się w każdym stosunku. Z roztworów wodnych można go wydzielić przez dodanie chlorku wapnia. W stanie czystym jest trwały, pod wpływem niewielkich ilości substancji katalitycznych (kwasu siarkowego) bardzo łatwo przechodzi w trójcząsteczkowy, ciekły polimer zwany paraldehydem lub w niskich temperaturach — w stały polimer — metaldehyd. Polimery można przeprowadzić względnie łatwo z powrotem w aldehyd octowy przez destylację z rozc. kwasem siarkowym.

Oznaczanie jakościowe

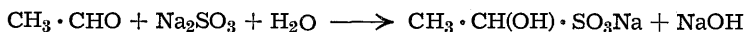
1. Reakcja z piperazyną i nitroprusydkiem sodowym. Do badanego roztworu dodaje się 1 ml 1-proc. wodnego roztworu piperazyny i 1 ml 1-proc. roztworu nitroprusydku sodowego. Po 1-minutowym wytrząsaniu w razie obecności aldehydu octowego występuje zabarwienie niebieskie przechodzące w ciemnofioletowe, czerwone i wreszcie żółte. Zamiast piperazyny można użyć piperydyny lub dwumetyloaminy. Reakcji nie przeszkadza obecność aldehydu mrówkowego.

2. Reakcja z rezorcyną — patrz oznaczanie jakościowe formaldehydu.

Oznaczanie ilościowe

Metoda siarczynowa^{1,2}

Metoda oparta na charakterystycznej dla aldehydów reakcji z siarczynem sodowym, prowadzącej do powstawania kwasów α -hydroksy-sulfonowych:



Wydzielony ług oznacza się miareczkowo.

Wykonanie oznaczenia. W kolbie stożkowej poj. 300 ml przygotowuje się roztwór 25 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 75 ml wody, dodaje 2—3 krople roztworu fenoloftaleiny i miareczkuje 1 n HCl do zobojętnienia. Zawartość kolby oziębia się następnie w wodzie z lodem do temp. 4—5°.

W kolbie miarowej poj. 100 ml umieszcza się 10 ml analizowanego aldehydu octowego i rozcieńcza do kreski wodą destylowaną. 10 ml tak przygotowanego roztworu aldehydu wprowadza się do kolby stożkowej z ochłodzonym roztworem siarczynu sodowego. Kolbę zamyka się korkiem, mieszaninę wstrząsa i pozostawia na 30 min w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu zawartość kolby miareczkuje się wobec fenoloftaleiny 0,1 n kwasem solnym.

Dla uzyskania prawidłowych wyników należy uwzględnić poprawki na zawartość kwasów w analizowanym aldehydzie octowym i hydrolizę siarczynu sodowego. Poprawkę na zawartość kwasów ustala się przez miareczkowanie 10 ml roztworu aldehydu octowego 0,1 n roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. Poprawkę na hydrolizę siarczynu sodowego znajduje się przez miareczkowanie 0,1 n HCl 100 ml użytego do oznaczenia zobojętnionego roztworu siarczynu, rozcieńczonego ilością wody równą sumie objętości roztworu aldehydu i kwasu solnego użytego do miareczkowania w oznaczeniu. Jeśli do ustalenia poprawki bierzemy mniejszą próbkę siarczynu, należy oczywiście odpowiednio zmniejszyć ilość dodawanej wody.

Zawartość aldehydu octowego x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{(v + a - b) \cdot 0,0044 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 10} = 0,44(v + a - b)$$

gdzie:

v — objętość 0,1 n HCl użytego do miareczkowania, ml,

a — poprawka na zawartość kwasów w próbce (w 10 ml w przeliczeniu na 0,1 n HCl),

b — poprawka na hydrolizę siarczynu sodowego, 0,0044 g CH_3CHO odpowiada 1 ml 0,1 n HCl.

Inne metody ilościowego oznaczania aldehydu octowego

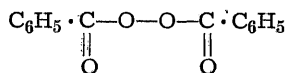
Aldehyd octowy można oznaczać metodą hydroksyloaminową, jodometryczną lub przez kondensację z dimedonem (patrz oznaczanie ilościowe formaldehydu). Aldehyd octowy można oznaczyć ilościowo również metodą kolorymetryczną na podstawie żółtego zabarwienia z chlordodorkiem benzydiny³.

Literatura

1. Seyewetz A., Bardin A.: Bull. soc. chim. France **33**, 3, 1000 (1905).
2. Richter R.: Pharmaz. Ztg, **1912-I**, 125.
3. Smith N.: Z. anal. Chem. **64**, 358 (1924).

10. Analiza nadtlenu benzoilu

Opracował J. Lindeman



c. cz. 242,2

tt. 103–106 (z rozkł.)

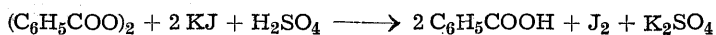
Nadtlenek benzoilu jest białym, drobnokrystalicznym proszkiem.

Słabo rozpuszczalny w wodzie, lepiej w alkoholu. Rozpuszczalny w eterze, acetonie, chloroformie, benzenie. Przy ogrzewaniu wybucha.

Oznaczanie jakościowe

Kilka mg preparatu zalewa się w probówce kilkoma ml rozcieńczonego kwasu siarkowego, dodaje kryształek jodku potasu i delikatnie ogrzewa. Wydziela się jod zabarwiający roztwór na kolor brunatny.

Oznaczanie ilościowe



W kolbie stożkowej z doszlifowanym korkiem umieszcza się ok. 0,1 g odważonego na wadze analitycznej nadtlenu i rozpuszcza w 10–15 ml bezwodnika octowego. Następnie do kolby wsypuje się 1,5 g odważonego na wadze technicznej sproszkowanego jodku potasowego i po dokładnym wymieszaniu pozostawia kolbę na 20–30 min. Następnie do kolby wlewa się 75 ml wody, miesza w ciągu ok. 1 min i miareczkuje wolny jod 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego; pod koniec miareczkowania dodaje się 0,5 ml 1-proc. roztworu skrobi.

Procentową zawartość nadtlenu benzoilu x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{1,211 \cdot v}{a}$$

gdzie:

v — objętość 0,1 n tiosiarczanu zużytego na miareczkowanie, ml,

a — odważka, g.

Inne metody oznaczania

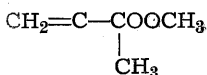
Opisanej metody^{1,2} nie można stosować do oznaczania zawartości nadtlenu w obecności związków zawierających wiązania nienasycone (monomery), w takich przypadkach należy stosować metodę arsenianową³.

Literatura

1. Vogel A. I.: A Textbook of Practical Organic Chemistry, Longmans. London – 1954, str. 766.
2. Kokatnur V. R., Jelling M.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 1432 (1941).
3. Siggia S.: Anal. Chem. **19**, 827 (1947).

11. Analiza metakrylanu metylu

Opracował J. Ruciński



c. cz. 100,11

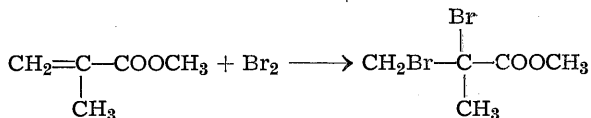
tw. 100,1 — 100,3₇₆₀° 61₂₀₀° 46₁₀₀°

tt. — 48°

 $d_4^{20} = 0,936 - 0,937$ $n_D^{20} = 1,4149$

Metakrylan metylu jest ruchliwą, bezbarwną cieczą o charakterystycznej ostrawej woni, piekącym smaku i toksycznym działaniu. Miesza się z większością cieczy organicznych, rozpuszcza się w wodzie 0,15 mola/l w temp. 30°.

Reakcje chemiczne typowe dla estrów nienasyconych kwasów szeregu α . Grupa metoksylova łatwo ulega wymianie na inne grupy (OH, OR, NH₂). Szczególnie wrażliwy na katalityczne działanie jonów OH w reakcji hydrolizy. Aktywność wiązania podwójnego mniejsza niż w przypadku akrylanów. Przyłącza chlor i brom. Łatwo ulega polimeryzacji.

Oznaczanie ilościowe

2 g metakrylanu metylu odważonego na wadze analitycznej rozcieńcza się w kolbie miarowej 50-proc. kwasem octowym do objętości 100 ml. Do kolby poj. 500 ml, przystosowanej do oznaczania liczby jodowej, odmierza się pipetą 50 ml 0,1 n roztworu bromatometrycznego (1), 10 ml roztworu metakrylanu metylu oraz 10 ml stęż. kwasu solnego. Po dokładnym wymieszaniu zawartości kolby zamyka się ją i pozostawia na okres 20 min w rozpuszczonym świetle słonecznym. Następnie szybko dodaje się jednorazowo 10 ml 10-proc. roztworu jodku potasu, energicznie miesza ciecz i odmiareczkuje wydzielony jod 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego w obecności skrobi. Równolegle przeprowadza

się w sposób analogiczny ślepą próbę z 10 ml 50-proc. kwasu octowego. Oba oznaczenia powtarza się trzykrotnie.

Wynik analizy x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{79,9 \cdot n (v_1 - v_2)}{159,65a} \cdot 100 \%$$

gdzie:

- n — miano roztworu tiosiarczanu sodowego,
- v_1 — objętość tiosiarczanu sodowego zużytego w ślepej próbie, ml,
- v_2 — objętość tiosiarczanu sodowego zużytego do oznaczenia, ml,
- a — odważka, g,

159,65 — teoretyczna liczba bromowa metakrylanu metylu.

U w a g i

1. Roztwór bromku-bromianu sporządza się z odważki analitycznej lub z przekrystalizowanego bromianu potasu, wysuszonego w temp. 180°C. W celu otrzymania ściśle 0,1 n roztworu rozpuszcza się w kolbie miarowej 2,7835 g bromianu w 100 ml wody, dodaje 12 g bromku potasu i po uzyskaniu klarownej cieczy dopełnia wodą destylowaną do objętości 1 l.

Oznaczenie zawartości wody



W suchej kolbie stożkowej poj. 300 ml umieszcza się 50 ml metakrylanu metylu i miareczkuje roztworem jodu i dwutlenku siarki w mieszaninie metanolu z pirydyną (1) dopóki nie pojawi się trwałe ciemnopomarańczowe zabarwienie (2). Równolegle ustala się miano roztworu miareczkując nim ściśle odważoną ilość wody (2—3) krople rozcieńczonej do obj. 50 ml za pomocą suchego metanolu (3). Oba oznaczenia należy powtórzyć przynajmniej trzykrotnie.

Procentowa zawartość wody x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{v \cdot n \cdot 100}{50 \cdot d}$$

- v — objętość roztworu analit. zużytych do miareczkowania estru,
- n — zawartość wody odpowiadająca 1 ml analizowanego roztworu ze ślepej próby, g,
- d — gęstość metakrylanu metylu, g/ml.

U w a g i

1. W 2 l bezwodnego metanolu rozpuszcza się 101 g sublimowanego jodu, 316 g bezwodnej pirydyny i 77 g suchego dwutlenku siarki. Roztwór umieszcza się w zbiorniku automatycznej biurety, zabezpieczonej przed dostępem wilgoci rurkami z bezwodnym chlorkiem wapnia.

2. Miareczkowaniu towarzyszy barwa żółta, która przechodzi w pomarańczową, gdy pojawi się nadmiar jodu.

3. Naczynia miarowe należy uprzednio skalibrować roztworem o składzie 5% wody i 95% metanolu.

Oznaczanie zawartości hydrochinonu



Do 100 ml metakrylanu metylu umieszczonego w kolbie stożkowej poj. 600 ml, dodaje się 100 ml destylowanej wody, 5 ml 0,5 n roztworu jodu i 5 ml 5-proc. roztworu skrobi. Zawartość kolby wytrząsa się energicznie w ciągu 1 min i następnie mieszając miareczkuje roztworem tiosiarczanu sodowego. Równolegle należy wykonać analogicznie ślełą próbę z czystym metakrylanem metylu, nie zawierającym stabilizatora (1).

Procentową zawartość hydrochinonu x oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{0,55 \cdot n (a - b)}{v \cdot d}$$

n — miano roztworu tiosiarczanu,

a — objętość roztworu tiosiarczanu zużytego w ślepej próbie, ml,

b — objętość roztworu tiosiarczanu zużytego w analizie, ml,

v — objętość metakrylanu metylu, ml,

d — gęstość metakrylanu metylu, g/ml.

U w a g i

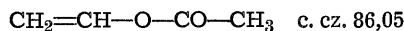
1. Aby uwolnić metakrylan od stabilizatora należy przedestylować odpowiednią ilość technicznego estru, stosując kolumnę rektyfikacyjną.

L i t e r a t u r a

1. Blaut E., Hohenstein W., Marle H.: Monomiery (tłum. z ang.). Izdatielstwo Inostrannoj Litieratury, Moskwa 1951, str. 135—137.

12. Analiza octanu winylu

Opracował J. Kwapiński



tt. — 84°

tw. 73°

d_4^{20} 0,9342

n_D^{20} 1,3958

rozpuszczalność w wodzie 2,5%

rozpuszczalność wody w estrze 0,1%

Octan winylu jest bezbarwną, ruchliwą cieczą o silnym, eterycznym zapachu.

Czysty octan winylu przejawia tendencję do samorzutnej polimeryzacji pod wpływem ciepła lub światła, względnie w obecności substancji utleniających, dlatego przy jego przechowywaniu dodaje się małą ilość substancji inhibitującej, jak siarka, dwufenyloamina, żywiczny miedzi, cynku, magnezu, glinu lub kobaltu, bezwodne sole amonowe kwasów organicznych (np. octan amonowy). Bezpośrednio przed użyciem do polimeryzacji octan winylu należy przedestylować, aby oddzielić inhibitor oraz ewentualne cząsteczki spolimeryzowane.

Wymagania techniczne ¹⁾

Zawartość monomeru —	99,05%
Zawartość kwasu octowego — poniżej	0,1%
Zawartość aldehydu octowego — poniżej	0,05%
Zawartość wody —	ślady.

Oznaczenie zawartości monomeru

Do odważonej kapilarki kulkowej poj. ok. 1 ml naciąga się próbkę 0,10—0,15 g techn. octanu winylu, zatapia kapilarę i waży z dokładnością do 0,0001 g. Do kolby stożkowej poj. 250 ml z doszlifowanym korkiem wlewa się 20 ml 50-proc. kwasu octowego, oziębionego do temp. 5°, wrzuca kapilarkę kulkową i rozbija ją. Po rozpuszczeniu się zawartości kapilarki w kwasie octowym dodaje się z biurety 50 ml 0,1 n roztworu bromu. Następnie zakwasza się zawartość kolby 10 ml stęż. kwasu solnego, szczelnie zamyka korek i wystawia na 20 min na działanie światła, wstrząsając w tym czasie kilkakrotnie kolbę. Następnie chłodzi się kolbę do temp. 5—10°, dodaje 20 ml 10-proc. roztworu jodku potasowego, a wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego, dodając pod koniec miareczkowania roztwór skrobi. Równocześnie wykonuje się ślepą próbę.

Procentową zawartość octanu winylu oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{(v_1 - v_2) \cdot m \cdot 0,04303 \cdot 100 \cdot 100}{c \cdot 10}$$

gdzie:

- v_1 — objętość 0,1 n tiosiarczanu sodowego, użytego do miareczkowania ślepej próby, ml,
- v_2 — objętość 0,1 n tiosiarczanu sodowego, użytego do miareczkowania badanej próbki, ml,
- m — miano tiosiarczanu sodowego,
- c — odważka próbki, g,
- 0,04303 — milirównoważnik octanu winylu.

¹⁾ Wg tymczasowych norm stosowanych w Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu.

Oznaczenie zawartości kwasu octowego

W kolbie poj. 200 ml odważa się 5—10 g techn. octanu winylu i zalewa 100 ml 50-proc. wodnego roztworu alkoholu metylowego, oziębionego do temp. 0°. Po dokładnym wymieszaniu zawartości (kolbę trzyma się w wodzie o temp. ok. 0°) miareczkuje się 0,1 n roztworem wodorotlenku sodowego wobec błękitu tymolowego do słabo niebieskiego zabarwienia.

Procentową zawartość kwasu octowego, oblicza się wg wzoru:

$$x = \frac{a \cdot m \cdot 100 \cdot 0,006}{n}$$

gdzie:

- a — objętość 0,1 n wodorotlenku sodowego, ml,
- m — miano 0,1 n wodorotlenku sodowego,
- n — odważka próbki, g.

Oznaczenie zawartości aldehydu octowego

W kolbie poj. 250 ml z doszlifowanym korkiem odważa się 5 g techn. octanu winylu z dokładnością do 0,0002 g. Próbkę w kolbie zalewa się 100 ml wody destylowanej, oziębionej do ok. 1°. Następnie dodaje się 10 ml 0,7-proc. roztworu siarczynu sodowego, miesza przez 5 min zawartość kolby, ziębioną w tym czasie do ok. 0° i po dodaniu roztworu skrobi miareczkuje 0,1 n roztworem jodu do ciemnego zabarwienia. Równocześnie wykonuje się ślepą próbę.

Obliczenie procentowej zawartości aldehydu octowego przeprowadza się wg wzoru:

$$x = \frac{(a - b) \cdot m \cdot 100 \cdot 0,0022}{n}$$

gdzie:

- a — objętość 0,1 n roztworu jodu, użyta do miareczkowania ślepej próby, ml,
- b — objętość 0,1 n roztworu jodu, użyta do miareczkowania badanej próbki, ml,
- m — miano 0,1 n roztworu jodu,
- n — naważka, g.

Wykrywanie obecności wody

Do kolby poj. 100 ml z doszlifowanym korkiem, dokładnie wysuszonej, wlewa się 50 ml technicznego octanu winylu. Następnie wysypuje się 4 g bezw. rozdrobnionego siarczynu miedziowego, zatyka kolbę i energicznie wstrząsa przez 20 min. Dopuszczalne jest wystąpienie słabego niebieskiego zabarwienia.

Literatura

1. *Praca zbiorowa*: Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, tom V, Analiza produktów organicznych. Półprodukty i rozpuszczalniki. PWT. Warszawa 1957, 242.

SKOROWIDZ RZECZOWY

- α -Acetoksymleczan metylu 85
- Aceton 122
- Acetylator 261
- Acetylen 66, 93, 109, 114
- oczyszczanie 67, 93, 110
- Acetylenki 111
- Addukt rezolu dianowo-formaldehdydowego z kalafonią 169
- — — — — ester glicerynowy 169
- Adypinian sześciometylenodwuaminy 197
- Akrylan metylu 85, 243
- — — — — kopolimeryzacja z octanem winylu 243
- Akrylonitryl 123, 125, 248, 311, 312, 313
- polimeryzacja 248
- — — z dwuwinylobenzenem 312
- Aktywator polimeryzacji 129
- Aldehyd octowy 165, 166, 220
- — — — — analiza 404
- Alkaliceluloza 255
- Alkohol alilowy 87
- amylowy III-rz. 71
- n-butyłowy 71, 152, 154, 162, 176, 181, 205, 266, 354
- butylowy III-rz. 70, 96, 97, 246
- dwuacetonowy 209
- izopropylowy 209
- metylowy 220, 221, 227, 235, 243, 311
- Amberlit IR4B 251
- Ampułki szklane do polimeryzacji 17, 18, 222, 223
- — — napełnianie 18
- ψ -Amylofenolan ołowiany 77, 230
- Anionit FDP 251
- mocznikowo-guanidynowy 316
- — — — — słabo zasadowy z *m*-fenylenodwuaminy 317
- — — — — silnie zasadowy z 2,6-dwumetylopirydyny i formaldehydu 319
- Antrachinon 204
- Aparat Krämera-Sarnowa 146
- Aparatura do chlorowania butadienu 103
- do destylacji frakcyjnej 48—50
- — — — — niskotemperaturowej 50—51
- do kondensacji 14, 15
- Aparatura do polimeryzacji 17, 21
- do przędzenia włókien 43—47
- — — — — z roztworów 44—45
- — — — — ze stopów 46
- Apretura przeciwmnąca 175
- 2,2-Azo-bis(izobutyronitryl) 62, 63, 246
- Azot, oczyszczanie od domieszek tlenu 101, 248, 315
- Azotan celulozy 266
- guanidyny 316
- Barwienie poliamidów 373
- polichlorku winylu 373
- polietylenu 372
- polistyrenu 372
- tłoczyw fenolowych 370
- — — z żywic aminowych 371
- tworzyw sztucznych 369
- — — — — w masie 369
- — — — — powierzchniowe 369
- żywic poliestrowych 371
- Barwniki do żywic 150
- Bezwodnik ftalowy 87, 149, 176, 201, 293, 294, 296
- octowy 261, 262
- Biel cynkowa 162, 181, 266, 284
- 2,2-bis[*p*-hydroksyfenylo]-propan, patrz dian
- Blanose 259
- Błękit pruski 158
- Bromek fenylo-magnezowy 136
- — — — — oznaczanie 137
- Butadien 20, 21, 103, 107, 221, 223
- kopolimeryzacja ze styrenem 221
- p*-III-rz. Butylofenol 70
- Chinolina 63
- Cisnienie prasowania tłoczyw fenolowych 324
- Chlorek acetylu 83
- benzoilu 98
- etylenu 282
- glinowy bezw. 57
- — — — — sprawdzenie aktywności 58
- metylenu 262
- sylfurylu 62, 280
- winylidynu 100
- winylu 19, 20, 21, 109, 114

- Chloroacetamid 190
 2-Chlorobutadien-2,3, patrz chloropren
 Chlorobuteny 104
 Chloroetylobenzen 63, 64
 — odchlorowodorowanie 63
 Chlorokauczuk 280
 — tworzywa powłokowe 281
 Chloropren 103
 Chlorotrójmetylosilan 138
 Chlorowodór, otrzymywanie 112
 Chłodnica półzwrrotna 163, 169
 CMC 259
 Courlose 259
 Cyjanohydryna acetonu 80, 91, 122
 — etylenu 124
 Cyjanowodór 122, 124
 Cykloheksanol 71, 81, 206
 Cykloheksanon 127, 206, 209, 212
 Czas prasowania tłoczyw fenolowych 326
 Czerwień sudanowa 150
 Czterochlorek krzemu 135, 136, 138
 1,2,3,4-Czterochlorobutan 105
 1,1,1,2-Czterochloroetan 101
 1,1,2,2-Czterochlorometan 101, 227, 228

 Dian 72, 166, 168, 193, 208, 211
 — oznaczanie wolnego fenolu 73
 1,2-Dwuchlorobuten-3 105, 106, 107, 108
 1,4-Dwuchlorobuten-2 105, 107
 1,2-Dwuchloroetan 100, 101
 2,4-Dwuchlorofenol 75
 Dwuchlorometan 354
 2,4-Dwuchloro-6-nitrofenol 59, 61, 74
 Dwucyjanodwuamid 185, 209, 212, 317
 Dwuetyloamina 124
 Dwuetylenotrójamina 204
 Dwufenylotiomocznik 231
 Dwumetylodwuchlorosilan 134, 215, 217
 — gęstość 218
 Dwumetyloformamid 349
 Dwumetylolomocznik 174, 175
 2,6-Dwumetylopirydyna 319
 Dwunitryl kwasu azo-masłowego 229
 — — azo-hydrobenzoesowego 229
 1,1-Dwutoliloetan 66, 67
 Dwuwalcarka 25, 26
 Dwuwinylobenzen 311, 313
 — usuwanie inhibitora 313

 Ebonit, patrz guma twarda
 Emalia bakelitowa z żywicy rezolowej
 krezolowo-formaldehdowej 159
 — marszczona 292
 — melaminowa 183
 — nitrocelulozowa 267
 — olejno-żywiczna 287
 — z żywicy fenolowo-formaldehdowej,
 modyfikowanej olejem tungowym
 i alkoholem butylowym 155
 — — gliptalowej z dodatkiem żywicy
 melaminowej 295
 — — krezolowo-formaldehdowej, mo-
 dyfikowanej kalafonią i gliceryną 162
 Epichlorohydryna gliceryny 199, 208,
 211
 — — analiza 389
 Ester glicerynowy kalafonii 297
 — pentaerytrytowy kalafonii 300
 Eter fenylowy 85
 Etylen 57, 58
 Etylobenzen 57, 58, 59
 — chlorowanie 62
 — kontakt do odwodorniania 61
 — odwodornienie 59
 Etyloceluloza 254

 Farba olejna z pokostu lnianego 285
 Fenol 54, 145, 147, 149, 151, 153, 164, 171,
 172, 302, 306, 308
 — analiza 391
 Oznaczanie wolnego fenolu w dianie 73
 m-Fenylendwuamina 318
 N-Fenyl- β -naftyloamina 221, 222
 Fenylotrójchlorosilany 135, 214
 Filiery 342
 Fiolet metylowy 265
 Formalina 119, 126, 145, 147, 149, 151,
 153, 158, 160, 161, 166, 168, 171, 174,
 176, 178, 181, 185, 186, 191, 236, 300,
 306, 308, 309, 316, 318, 319
 — analiza 398
 — przechowywanie 53
 Formowanie folii 346
 — — z roztworów trójocianu celulozy 353
 — filmów 346
 — próżniowe 39—41
 — — folii z niezmiekczonego polichlor-
 ku winylu 338
 — — urządzenia 40—41
 — tworzyw kontaktowych 364
 — włókien 339
 — — ze stopionego polimeru 340
 — — z roztworu „na mokro” 341
 — — z roztworu „na sucho” 344
 Fosforan fenylu 354
 — krezylu 152, 158, 229, 230, 264, 266
 Ftalan allilu 87
 — butylu 152, 158, 230, 232, 266
 — 2-etylocykloheksylu 231
 — metylu 264

 Glejta 293, 294
 Gliceryna 149, 160, 161, 191, 293, 294,
 349
 — analiza 385
 Glikocel 259
 Glikol etylenowy 89, 193, 311
 — — analiza 383
 Guma piankowa 273
 — — składniki 273
 — odporna na działanie olejów mine-
 ralnych 277
 — twarda 269

Hydrochinon 59, 61, 63, 65, 87, 91, 119
2-(β -Hydroksyetylo)-pirydyna 119, 120
Hydroksyloaminy siarczan 127
Impregnacja 28, 331
Impregnatorka 29, 31
Inden 225
Inhibitor polimeryzacji 59, 61, 96
Inicjator rodnikowy 63
— polimeryzacji 54

Jednometylolomocznik 175

Kalafonia 160, 161, 168, 297, 299
Kapolaktam 127, 195
Karbid 109
Karboksymetyloceluloza 257
— sól sodowa 258
Kationit karboksylowy 314
— — — — — średnio kwaśny z akrylonitrylu 311
— — — — — z kwasu salicylowego 309
— — — — — silnie kwaśny, perełkowy 304, 305
— — — — — z kwasu *p*-hydroksybenzenosulfonowego, fenolu i formaldehydu 306
— — — — — *p*-hydroksybenzenosulfonowego i formaldehydu 306
— — — — — *p*-hydroksybenzenometylenosulfonowego 307
Kapiel impregnacyjna 174
Kąt mięcia 175
Klej mocznikowy do drewna 186
— — — — — przygotowanie 187
— — — — — synteza 186
Klejenie acetylcelulozy 368
— poliamidów 368
— polimetakrylanu metylu 368
— polistyrenu 367
— tworzyw sztucznych 187, 367
Kociołek metalowy do kondensacji 15
Kopolimeryzacja akrylanu metylu z octanem winylu 243
— emulsyjna 221
— oleju lnianego ze styrenem 291
Kreodur 157
Krzem krystaliczny 132, 134
Kumaron 225
Kwas adypinowy 81, 195, 197
— ϵ -aminokapronowy 195
— chlorooctowy 257, 258
— *p*-hydroksybenzenosulfonowy 301, 304
— jabłkowy 83
— maleinowy 82
— metakrylowy 78, 79, 314
— mlekowy 149, 151
— nadchlorowy 261
— octowy 261
— poliakrylowy 250
— polistyrenosulfonowy 250
— salicylowy 309
— stearynowy 77, 147

Kwas szczawiowy 171
— tioglikolowy 72
— toluenosulfonowy 123
— toluenosulfonowy 87
Kwasy albertolowe 169
— naftenowe 139
— — — — — liczba zmydlenia 141

Lakier bakelitowy z nowolaku fenolowo-formaldehidowego 152
— — — — — z rezolu krezolowo-formaldehidowego 158
— — — — — chlorokauczukowy 281
— — — — — epoksydowy piecowy 208, 209
— — — — — utwardzany poliamidem 203, 206
— — — — — melaminowy 182
— — — — — olejno-żywiczny z estru glicerynowego kalafonii 298
— — — — — pentaerytrytowego kalafonii 300
— — — — — rozpuszczalnikowy 161, 163, 170
— — — — — silikonowy 214
— — — — — z nowolaku fenolowo-formaldehidowego 152
— — — — — z żywicy dianowej i oleju lnianego oraz tungowego 170
— — — — — z żywicy fenolowo-formaldehidowej, modyfikowanej olejem tungowym i alkoholem butylowym 155
Laminat epoksydowy 211
— — — — — poliestrowy z ftalanu allilu 245
Laminaty termoutwardzalne 331
— — — — — wytwarzanie metodą mokrą 213
— — — — — suchą 213
Lepkość poliestru, oznaczanie 194, 196
Liczba aminowa, oznaczanie 207
— Fikentschera 231
— — — — — oznaczanie 231
Litopon 266
2,6-Lutydyna 319

Masa do wypełniania uchwytów zaciśkających 232
Melamina 126, 178, 181
Merkaptan dodecylowy 221
Metakrylan glikolu 89, 314
— metylu 17, 19, 78, 89, 91, 249, 244
— — — — — analiza 407
— — — — — azetrop z alkoholem metylowym 89
— — — — — polimeryzacja blokowa 240
Metyloceluloza 252
Metylochlorosilany 132, 138
Metylokumaron 225
Metylolomelaminy 180
Metylosiarczan N-metylo-2,6-lutydyniowy 319
Metylotrójchlorosilan 215
Metylowanie 252, 253
Mieszalnik Wernera-Pfleiderera 27, 208, 211

Mieszkanki gumowe, skład 269, 271, 277
 — — sporządzanie 269, 272, 278
 Mocznik 54, 176, 187, 191, 316
 Monomery winylowe, przechowywanie 53

Nadtlenek benzoilu 64, 98, 218, 220, 240, 243, 244, 280, 291, 311, 314
 — — analiza 406
 — — oznaczenie zawartości grup nad-tlenkowych 99
 — III-rz. butylu 95, 97
 — 1,1'-dwyhydroksycykloheksyloxy-1,1' 245
 — wodoru 53, 96, 97, 98, 130, 186, 246
 Naftenian kobaltawy 139, 162, 244
 — manganawy 162
 — oliwiawy 162
 Natryskiwanie płomieniowe 41
 — — pasty z polichloru winylu 362, 363
 — — urządzenie WSI 42, 43
 Nowolak fenolowo-formaldehydowy 145, 152

Ochra jasna 162
 Octan amylu 209, 280
 — butylu 262, 280
 — celulozy 260, 262, 264
 — etylu 209, 220, 266
 — winylu 20, 92, 220, 239, 243
 — — analiza 409
 — — kopolimeryzacja z akrylanem me-tylu 243
 — — polimeryzacja w roztworze 220
 Odczynnik Fiesera 314, 315
 Odlewianie folii 354
 Oksym cykloheksanonu 127
 Oleinian sodowy 221, 223
 Olej lniany 204, 284, 286, 289, 290, 291, 294
 — — kopolimeryzacja ze styrenem 291
 — — polimeryzacja 287, 290
 — — spolimeryzowany 162, 163, 286, 297
 — — utleniany 162, 163, 289, 291, 300
 — rycynowy 264, 266, 293
 — silikonowy, metylowy 217
 — tungowy 154, 162, 287, 290, 293, 300
 Oranz II 265
 Oznaczenie bromku fenylomagnezowe-go 137
 — czystości styrenu 378, 379, 382
 — grup acetylowych 237
 — — formalowych 238
 — — wodorotlenowych 237
 — lepkości oleju spolimeryzowanego 288
 — liczby aminowej 207
 — — Fikentschera 231
 — — kwasowej 299
 — stopnia podstawienia karboksyme-tylocelulozy 259
 — — polimeryzacji 235

Oznaczanie wolnego fenolu w dianie 73
 — — zdolności wymiennej anionitu 321
 — — — kationitu 302

Palmitynian sodu 246
 Paraldehyd 164
 Pasta HCH 364, 366
 Pentaerytryt 299
 Perhydrol 96, 97, 130
 — — przechowywanie 53
 Petepon G 174, 239
 Piec rurowy do odwodorniania etylo-benzenu 59
 α -Pikolina 119, 120, 121
 γ -Pikolina 121
 Pirydyna 64
 Pokost z oleju lnianego 284
 Poliakrylan sodowy 249
 Poliakrylonitryl 249, 349
 Polialkohol winylowy 20, 221, 222, 235
 Poliamid 6 195, 352
 — 66 197, 198
 Polichlorek winylu 227, 228, 230, 232
 — — chlorowany 227
 — — zmiekczone 230
 Policzterosiarczek etylenu 282
 Polimeryzacja akrylonitrylu 248
 — — termiczna oleju lnianego 290
 — — w bloku 17—19
 — — emulsji 20—22, 247
 — — — roztworze 220
 — — — octanu winylu 220
 — — — styrenu 220
 — — — 2-winylopirydyny 246
 — — zawiesinie 218
 — — — styrenu 218
 Polimetakrylan metylu 240, 241
 Polioctan winylu 235, 236, 239
 Polipokost 290
 Polistyren 251
 Politereftalan etylenowy 192
 Poliwinylformal 236
 2-Poliwinylopirydyna 246
 Pomiar czasu utwardzania żywicy 146, 189
 — — zmętnienia żywicy 179
 — — tolerancji wodnej żywicy 179
 Prasa „Carver” 32
 — do wytłaczania 39
 — etażowa 33
 — hydrauliczna o nacisku 12 T 32, 33
 — — — 30 T 33
 Prasy do laminatów 32
 — — tłoczyw termoutwardzalnych 32—33
 Prasowanie, badanie wyprasek 330
 — czas 326
 — — jednostkowe ciśnienie 324
 — laminatów termoutwardzalnych 331
 — — tłoczyw fenolowych 323
 — — — melaminowych 326
 Probówki do polimeryzacji 22
 Przedzenie włókien 43

- Przędzenie włókien, aparatura 43—46
 — — kociołek do formowania 44
 — — zestaw do przędzenia ze stopio-
 nego polimeru 45
 — — — z roztworów 45
 — — włókna poliakrylonitrylowego 349
 — — poliamidowego 352
 Przepływomierz gazów 104, 110, 112
 — — cechowanie 106
- Reaktor do kondensacji, szklany 15
 — — — metalowy 16, 17
 — — — uniwersalny, laboratoryjny 17
 Rezol dianowo-formaldehydowy 168
 — fenolowy 156
 — krezolowo-formaldehydowy 157, 158,
 161
 Rezorcyne 191, 192
 Rodamina B 265
- Siarczan metylu 252, 319
 Siarczek 2,2-dwuhydroksyetylowy 130
 Siotol 109, 111
 Solwent-nafta 224
 — — oczyszczanie 224
 — — polimeryzacja 224
 Spawanie twardego polichloroku winylu
 352
 Stabilizatory 20, 92, 230
 — ołowiawe 77
 Stearynian ołowiawy 77, 230
 — magnezu 173, 190
 — wapniowy 229, 231
 Strącalność żywicy, patrz tolerancja
 wodna żywicy
 Styren 17, 19, 21, 57, 220, 221, 225, 291
 — analiza 375
 — z chloroetylobenzenu 62
 — z etylobenzenu 57
 — z karbinoli 65
 — z kwasu cynamonowego 65
 — kopolimeryzacja z butadienem 221
 — — z olejem lnianym 291
 — polimeryzacja 218
 — — w roztworze 220
 Sulfon dwuwinyłowy 130
 Surit 157
 Sykatiwa kobaltowa, patrz żywiczany
 kobaltu
 — manganowa, patrz żywiczany man-
 ganu
 — ołowiawa, patrz żywiczany ołowiawy
 — strącana 139, 140
 — topiona 142
 Sześciometylenoczteroamina 153, 173
 Sześciometylenodwuamina 197
 Sześciometyłodwusiloksan 138, 217
 Sześciometylo melamina 126
- Tabletkowanie tłoczyw fenolowych
 324—326
 — — melaminowych 327—328
 Temperatura mięknięcia, pomiar meto-
 dą Krämera-Sarnowa 146
- Tereftalan metylu 193
 Terpentyna 162, 168, 287, 297, 300
 Tetrazyna 150
 Tiodwuglikol 130
 Tiokol, patrz policzterosiarczek etylenu
 Tlenek etylenu 124
 Tłoczywa termoutwardzalne 31, 32
 — — prasy 31, 32
 Tłoczywo do wtrysku z octanu celulozy
 264
 — — wytłaczania z octanu celulozy 264
 — fenolowe 171, 173, 323
 — — plastyczność 323
 — — wypełniacze 323
 — melaminowe 189, 190, 326
 Tolerancja wodna żywicy 179, 185, 188,
 191
 Toluen 209
 p-Toluenosulfochlorek 128
 Topniki do kontroli temperatury 325
 1,1,1-Tróchloroetan 101
 1,1,2-Tróchloroetan 100
 Tróchloroetylen 244
 Trójetanoloamina 174
 Trójkrezol 157, 159, 160
 analiza 395
 Trójnitrobenzen 119
 Trójocetan celulozy 260, 353, 354
 Tworzywo piankowe mocznikowo-for-
 maldehydowe 191, 192
 — — z polichloroku winylu 229
 — powłokowe dekoracyjne 292
 — — azotanu celulozy 266
 Tworzywa powłokowe z chlorokauczu-
 ku 281
 — — z estru pentaerytrytowego kala-
 fonii 299
 — — z kalafonii estyfikowanej glice-
 ryną 297
 — — z nowolaku fenolowo-formalde-
 hydowego 152
 — — z pokostu lnianego 284
 — — z rezolu krezolowo-formaldehydo-
 owego 157
 — — z oleju lnianego spolimeryzowane-
 go 286
 — — z żywicy fenolowo-formaldehydo-
 wej, modyfikowanej olejem tungo-
 wym i alkoholem butylowym 153
 — — — gliptalowej modyfikowanej
 olejem lnianym 294
 — — — — — olejem rycynowym
 182
 — — — 2,2-bis[p-hydroksyfenylo]-
 -propanowo-formaldehydowej, mo-
 dyfikowanej kalafonią i gliceryną
 — — — krezolowo-formaldehydo-
 wej, modyfikowanej kalafonią i gli-
 ceryną 160
 — — — melaminowo-formaldehy-
 dowej, modyfikowanej alkoholem bu-
 tylowym 184

- Tylose HB 259
 — HBR 259
 — KZ 259
 — MG6 259
- Ultramaryna 181, 284, 287
 Uszczelnienie rtęciowe 58
 Utwardzacz poliamidowy 203, 204
 Utwardzacze żywic 201, 202
- Wanadan amonowy 81
 Węglan guanidyny 185
 — magnezowy 20
 2-Winylopirydyna 119, 120, 246
 Winylotoluen 65
 Wodoronadtlenek III-rz. butylu 96, 240
 Wodocrotenek N-metylo-2,6-lutydynio-
 wy 320
 Wofaty MN 251
 Wtryskarka ręczna, pionowa 35, 36, 333
 — — pozioma 36
 — — półautomatyczna 37, 38, 333
 Wtryskarki do tłoczyw termoutwardzal-
 nych 34—38
 Wyklejanie folią z twardego polichlor-
 ku winylu 350
 Wymieniaacz anionowy 251
 — jonowy 251
 Wyposażenie pracowni indywidualne 55
 — — wspólne 55—56
 Wytłaczanie tworzyw termoplastycz-
 nych 335
 Wytłaczarka laboratoryjna jednoślina-
 kowa 39, 335
 — głowica 337
 Wytłaczarki 38—39
 Wytwornica acetylenu 65, 109
 — — przenośna „Progaz 1” 109
- Zawartość grup epoksydowych, ozna-
 czanie 200, 202
 — wody w żywicy, próba ksilenowa
 183
 Zestaw laboratoryjny do kondensacji 14
 — — do poliestryfikacji 14
 — — do polimeryzacji 14
 Zieleń naftalenowa 150
 Zgrzewanie folii prądem wielkiej czę-
 stościowości 355
 Zgrzewarka 355—356
 — elektroda 355
- Żelatyna 20, 218, 311
 Żółcień chromowa 162
 — Hansa 150
- Żółcień naftalenowa 150
 Żywica 2,2-bis[p-hydroksyfenylo]-pro-
 panowo-acetaldehydowa 165, 166
 — 2',2-bis[p-hydroksyfenylo]-propa-
 nowo-formaldehydowa, modyfiko-
 wana kalafonią i gliceryną 168, 170,
 266
 — 2,2-bis[p-hydroksyfenylo]-propano-
 wo-formaldehydowa 199
 — dianowo-formaldehydowa, patrz ży-
 wica 2,2-bis[p-hydroksyfenylo]-pro-
 panowo-formaldehydowa
 — dwucyjanodwuamidowa 185
 — epoksydowa 209, 211
 — — twarda 210, 211
 — — lana 198
 — — zawartość grup epoksydowych 202
 — fenolowa lana 149, 150
 — — — barwienie 150
 — fenolowo-acetaldehydowa 164
 — fenolowo-formaldehydowa, modyfi-
 kowana olejem tungowym i alko-
 holem butylowym 154, 155
 — gliptalowa, modyfikowana olejem
 rycynowym 182, 183, 280
 — — — lnianym 294
 — indenowa, patrz żywica kumaronowa
 — krezolowo-formaldehydowa, mody-
 fikowana kalafonią i gliceryną 160,
 161, 162
 — kumaronowa 224
 — melaminowa 178, 189, 209
 — melaminowo-formaldehydowa, mo-
 dyfikowana alkoholem butylowym
 181
 — mocznikowa do apretur przeciw-
 mnażących 174
 — — kąpiel impregnacyjna 174
 — mocznikowo-formaldehydowa, mo-
 dyfikowana alkoholem butylowym
 176
 — nowolakowa 171, 173
 — piankowa 191
 — poliestrowa z ftalanu allilu 224
 — rezolowa do impregnacji 147
 — rezolowa krezolowo-formaldehydo-
 wa 160
 Żywice, barwienie 150
 — pomiar czasu utwardzania 146
 — żywotność 189
 Żywiczany kobaltu 143, 168, 170, 284, 287,
 291, 292, 297, 300
 — manganu 143, 168, 284, 287, 297, 300
 — ołowiu 142, 168, 284, 287, 297, 300

Seria „TWORZYWA SZTUCZNE”

Z serii tej wydano książki:

Bojarski J.: **Wtryskarki** (151 str., cena 18.— zł)
Brojer Z., Hertz Z., Penczek St.: **Żyvice epoksydowe** (230 str., cena 35.— zł)
Brzeziński J., Wirpsza Z.: **Aminoplasty** (419 str., cena 58.— zł)
Chudzyński St., Krajewski Br.: **Zastosowanie tworzyw sztucznych w przemyśle i życiu codziennym** (324 str., cena 40.— zł)
Eichler W.: **Formowanie próżniowe** (88 str., cena 15.— zł)
Garda Cz. Kacprzak F.: **Barwienie tworzyw sztucznych** (118 str., cena 20.— zł)
Praca zbiorowa — **Co i jak produkować z tworzyw sztucznych** (414 str., cena 56.— zł)
Sulima T., Dobraczyński A., Chudzyński St.: **Tworzywa sztuczne w elektrotechnice** (246 str., cena 38.— zł)
Surowiak W., Chudzyński S.: **Tworzywa sztuczne w budowie maszyn** (378 str., cena 35.— zł)

W ramach tej serii ukaza się następujące książki:

Bojarski J., Lindeman J.: **Polietylen**
Brzeziński J.: **Tworzywa sztuczne warstwowe**
Kowalski Z.: **Wytwarzanie powłok z tworzyw sztucznych**
Krajewski B., Penczek I., Płochowski A., Wiecheć T.: **Polistyren**
Łoziński J.: **Tworzywa sztuczne wzmacniane włóknem szklanym**
Łuczaj J., Wróbel K.: **Wytłaczanie tworzyw sztucznych**
Praca zbiorowa — **Poliamidy**

Z książek dotychczas wydanych do serii tej zaliczyć można:

Barg E. I.: **Technologia tworzyw sztucznych** (1957)
Barron H.: **Nowoczesne kauczuki syntetyczne** (1953)
Bažant V., Chwalowsky V., Bathousky J.: **Silikony** (1955)
Boryniec A.: **Technologia włókien sztucznych** (1956)
Dobraczyński A., Pochwalski J.: **Technologia przetwórstwa tworzyw termoutwardzalnych. Cz. I i II** (1954, 1956)
Lewin A. N., Biezychodarnyj H. P.: **Urządzenia produkcyjne zakładów przetwórstwa tworzyw sztucznych** (1956)
Łazariew A. I., Sorokin M. P.: **Żyvice syntetyczne** (1957)
Pabst F.: **Tworzywa sztuczne — Poradnik** (1955)
Pieniążek J.: **Tworzywa sztuczne w aparaturze chemicznej** (1953)
Pik I. S.: **Produkcja wyrobów z tworzyw sztucznych** (1956)
Pochwalski J.: **Fenoplasty** (1955)
Praca zbiorowa pod red. H. Houwinka: **Elastomery i Plastomery t. I, II, III** (1953)
Praca zbiorowa pod red. I. Franty i F. Grundela: **Polichlorek winylu — Otrzymywanie, przetwórstwo i zastosowanie** (1955)
Praca zbiorowa — **Fabrykacja włókien sztucznych sposobem wiskozowym** (1952)
Schildknecht C. E.: **Polimery winylowe** (1956)
Schraeder W.: **Przeróbka i spawanie tworzyw sztucznych** (1958)
Suchorzewski T.: **Prasowanie tworzyw fenolowych** (1955)
Zakrzewski L., Zieliński W.: **Winidur** (1956)

PWT Warszawa 1961. Wydanie I. Nakład
4190 egz. Ark. wyd. 34,0. Ark. druk. 34,91/A.
Format B5. Pap. druk. sat. kl. III 70 g.
Rękopis oddano do składania 29. 7. 1960.
Podpisano do druku 12. 1. 1961. Druk ukoń-
czono w styczniu 1961. Symbol 76311/Cho.
Cena zł 56.—

Zakł. Graf. im. M. Kasprzaka w Poznaniu
3046/60 — L-1